



TITLE:

高分子溶液学 --高分子稀薄溶液のある化学物理的理解--

AUTHOR(S):

吉崎, 武尚

CITATION:

吉崎, 武尚. 高分子溶液学 --高分子稀薄溶液のある化学物理的理解--.
2019: 1-166

ISSUE DATE:

2019-01-17

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/236045>

RIGHT:

高分子溶液学

— 高分子稀薄溶液の
ある化学物理的理解 —

吉崎 武尚

京都大学 大学院工学研究科
高分子化学専攻



まえがき

1 本の高分子鎖の形態に関する研究は、高分子化合物の存在が明らかになった（1920 年代）直後の 1930 年代から始まり、高分子物質が示す特異な弾性 — ゴム弾性が、主に形態エントロピーに由来するという、一つの素敵な結論が導かれた。その後、稀薄溶液中における孤立高分子鎖の摩擦的性質に関係する固有粘度や沈降係数、あるいは分子間相互作用に関係する滲透圧のビリアル係数へと研究が広がった。理論的には（古典）統計力学の魅力ある応用分野として、実験的には高分子の分子特性解析の必要性から、多くの研究者が高分子稀薄溶液物性の研究に集まった。特に、理論的な興味を惹いたのは、高分子を構成する繰返し単位が重なり合うことができないことをどのように記述するかという問題 — 排除体積効果の問題であり、先ずは古典的な摂動展開に基づく理論が、次いで磁性体の臨界現象との同定に基づいた理論が展開された。しかし、榮枯盛衰は世の常で、1970 年代中頃になると、高分子稀薄溶液はすでにやり尽くされた研究領域と見なす研究者が多くなった。

1 本の高分子鎖を構成する繰返し単位の数 n は非常に多いので、剛直な高分子を例外として除くと、上に述べた研究のほとんどすべては、 $n \rightarrow \infty$ の極限における記述に適したガウス鎖に基づいて行われている。実在の高分子鎖をガウス鎖で置き換える場合、数十の繰返し単位がガウス鎖の一つの仮想的結合に対応する。実際に実験の対象となる高分子鎖の n は高々 10^4 程度、ガウス鎖の結合数にして高々 10^2 程度であり、そう多くはない。果して目の前の高分子鎖はガウス鎖で記述できているのだろうかという疑問が残る。この疑問にけりをつけるには、実在の高分子鎖をガウス鎖より詳細に記述できるモデルを用い、高分子の繰返し単位の大さを考慮した理論に基づいて、高分子稀薄溶液の実験結果を見直す必要がある。

本書は、京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻 高分子物性講座（高分子分子論分野）においてなされた、そのような試みの結果をまとめたものである。結果を一言でいうと、目の前の高分子鎖は $n \rightarrow \infty$ の極限則には従わず、低分子から $n \rightarrow \infty$ の高分子へのクロスオーバー領域に属している。本書で取り上げた理論ならびに実験結果から、そのことを実感していただければ幸いである。

目次

0 章	おさらい	1
0.1	高分子鎖の広がり	1
0.1.1	平均二乗両端間距離	1
0.1.2	平均二乗回転半径	2
0.2	光散乱実験と特性解析	3
0.3	動的光散乱実験と並進拡散係数	4
0.4	溶液粘度と固有粘度	4
1 章	はじめに	7
1.A	ガウス分布	12
2 章	高分子稀薄溶液の実験	15
2.1	光散乱	15
2.1.1	測定装置	16
2.1.2	散乱電場	17
2.1.3	散乱電場およびその強度の相関関数	20
2.1.4	構造因子	21
2.1.5	静的な光散乱実験	23
2.1.6	動的な光散乱実験	28
2.2	粘度	29
2.A	電磁気の基礎式と単位系	34
2.B	電磁波とその電場の強度	36
2.C	Gauss 統計にしたがう散乱電場	37
2.D	Wiener-Khinchin の定理	40
3 章	高分子鎖モデルとその統計	43
3.1	自由回転鎖	43
3.2	みみず鎖	45
3.2.1	モデルの定義	45
3.2.2	分布関数	49
3.3	らせんみみず鎖	51

3.3.1	モデルの定義	51
3.3.2	分布関数	55
3.A	条件付き分布関数 (KP)	56
3.B	条件付き両端間距離分布関数 (KP)	61
3.C	条件付き分布関数 (HW)	65
3.D	条件付き両端間距離分布関数 (HW)	70
4 章	排除体積効果	73
4.1	膨張因子	74
4.1.1	Flory 理論	74
4.1.2	二定数理論	78
4.1.3	高分子繰り込み群理論	84
4.1.4	準二定数理論	85
4.2	第 2 ビリアル係数	87
4.2.1	基礎理論	88
4.2.2	二定数理論	88
4.2.3	高分子の末端の影響と固さおよび局所形態の影響	92
4.3	第 3 ビリアル係数と非摂動状態の再考察	94
4.A	広がりの摂動計算	96
4.B	第 2 ビリアル係数の摂動計算	100
5 章	定常輸送係数	105
5.1	ビーズ模型	106
5.1.1	基礎式	106
5.1.2	固有粘度	107
5.1.3	並進拡散係数	111
5.2	円筒模型	115
5.3	短い高分子鎖	118
5.4	排除体積効果	121
5.A	Oseen テンソル—非圧縮性粘性流体場の Green 関数	122
5.A.1	Stokes の関係	125
5.A.2	Einstein の粘度式	127

6 章	動的性質	129
6.1	Brown 運動	129
6.1.1	確率過程としての Brown 運動	130
6.1.2	Brown 運動	134
6.2	高分子鎖の拡散モデルに関する一般的考察	139
6.2.1	Kirkwood's Fokker-Planck 方程式	139
6.2.2	一般化座標	140
6.3	ばね・ビーズ模型	143
6.3.1	モデルと基礎式	143
6.3.2	基準座標	145
6.3.3	固有値問題	148
6.3.4	ばね・ビーズ模型の限界	152
6.4	動的らせんみみず鎖	153
6.A	時間相関関数	156
6.B	輸送係数の時間相関関数表示	158
6.C	Fokker-Planck 方程式から拡散方程式の導出	160

0章 おさらい

高分子溶液，特に高分子稀薄溶液の性質と，化学構造に由来する溶質高分子の**固さ** (chain stiffness) および**局所形態** (local chain conformation) との関係について理解を深める．化学系学部で開講されている高分子物性に関する入門講義程度の知識を前提とする^{1,2}．この章では，そのような講義で耳にしたと思われる専門用語の中で，高分子溶液に関係する幾つかをおさらいする．

0.1 高分子鎖の広がり

多くの原子が結合してできている高分子は，その内部自由度が非常に大きいいため，溶液あるいは溶融体中において様々な形態をとる．したがって，その大きさを議論する際に問題となるのは，ある瞬間において特定の形態をとったときの大きさではなく，平衡平均の意味での大きさ — 広がり (average chain dimension) である．1本の高分子鎖の広がりを表すのに，以下の二つの量が用いられる．

0.1.1 平均二乗両端間距離

高分子鎖の一端から他端への**両端間距離ベクトル** (end-to-end vector distance) \mathbf{R} は，鎖の骨格を構成する原子間結合に相当する結合ベクトル \mathbf{l}_i ($i = 1, 2, \dots, n$) の和で表される (図 0.1)．

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^n \mathbf{l}_i \quad (0.1)$$

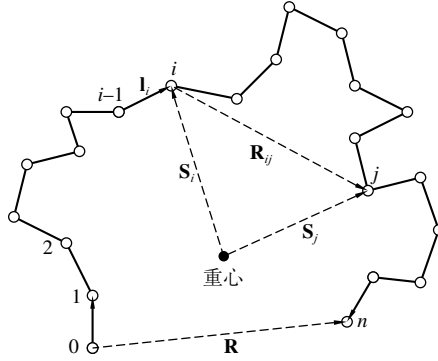


図 0.1 高分子鎖の形態.

\mathbf{R} の大きさを R で表し, R^2 の平衡平均 $\langle R^2 \rangle$ を平均二乗両端間距離 (mean-square end-to-end distance) と呼ぶ. \mathbf{l}_i を用いて次のように書かれる.

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^n l_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle \quad (0.2)$$

ここで, l_i は \mathbf{l}_i の大きさを表す.

0.1.2 平均二乗回転半径

ある瞬間における, 1 本の高分子鎖の重心から i 番目の構成要素へのベクトル \mathbf{S}_i ($i = 0, 1, 2, \dots, n$) の大きさ S_i を用いて, 回転半径 (radius of gyration) S を次のように定義する (図 0.1).

$$S^2 = \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^n S_i^2 \quad (0.3)$$

S^2 の平衡平均 $\langle S^2 \rangle$ を平均二乗回転半径 (mean-square radius of gyration) と呼ぶ*. 次節で述べるように, 光散乱実験から直接決定できる. i 番目の構成要素から j 番目の構成要素へのベクトル \mathbf{R}_{ij} の大きさ R_{ij} を用い

* $\langle S^2 \rangle$ の代わりに $R_g = \langle S^2 \rangle^{1/2}$ の表記を用いることが多い.

て、 $\langle S^2 \rangle$ は次のように書かれる (Zimm-Stockmayer の関係式).

$$\begin{aligned}\langle S^2 \rangle &= \frac{1}{2(n+1)^2} \sum_{i,j=0}^n \langle R_{ij}^2 \rangle \\ &= \frac{1}{(n+1)^2} \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle R_{ij}^2 \rangle\end{aligned}\quad (0.4)$$

0.2 光散乱実験と特性解析

高分子溶液に光を当てると、高分子の構成要素の濃度揺らぎによって光が散乱される。濃度および散乱角を変えて測定した散乱光強度のデータから分子量 M 、 $\langle S^2 \rangle$ 、滲透圧 π の**第2ビリアル係数** (second virial coefficient) A_2 などを評価することができる。 A_2 は溶液中における二つの高分子間の相互作用に関係する量であり、一方の高分子が存在するために他方の高分子が入り込めない領域の有効体積 — **分子間有効排除体積** に比例する。 A_2 は次のように書ける。

$$A_2 = 4N_A V_E / M^2 \quad (0.5)$$

ここで、 N_A は Avogadro 定数、 V_E は溶質分子自身の有効体積であり、半径 r の剛体球高分子の場合には $V_E = 4\pi r^3/3$ となる。実験により個々の高分子の性質を明らかにすることを特性解析という。

合成高分子の場合、高分子試料は単一の分子量を持つ高分子の集まりではなく、いろいろな分子量を持つ高分子の混合物である (分子量分布を持つ)。その場合、実験から決定される分子量は何らかの平均分子量であるが、光散乱実験から決定されるのは**重量平均分子量** (weight-average molecular weight) M_w である。一方、滲透圧などの束一的性質 (colligative property) からは**数平均分子量** (number-average molecular weight) M_n が決定される。

ある高分子試料に含まれる分子量 M_i の高分子の数を N_i とすると、その数分率 $n_i \equiv N_i / \sum_j N_j$ 、重量分率 $w_i \equiv M_i N_i / \sum_j M_j N_j$ を用いて、 M_n と M_w はそれぞれ次のように定義される。

$$M_n = \sum_i M_i n_i \quad (0.6)$$

$$M_w = \sum_i M_i w_i \quad (0.7)$$

M_n と M_w の間に次の関係が成り立つ.

$$M_w - M_n = \left[2 \left(\sum_j N_j \right) \left(\sum_j M_j N_j \right) \right]^{-1} \sum_{i,j} N_i N_j (M_i - M_j)^2 \geq 0 \quad (0.8)$$

したがって, $M_w/M_n \geq 1$ であり, 等号が成立するのは完全単分散試料の場合である. この M_w/M_n は分子量分布の目安として用いられる.

0.3 動的光散乱実験と並進拡散係数

散乱光強度の揺らぎの時間変化 (動的光散乱) から溶質高分子の並進拡散係数 (translational diffusion coefficient) D を決定することができ, Einstein-Stokes の関係[†] に基づいて次のように定義される有効流体力学的半径 (effective hydrodynamic radius) R_H が評価できる.

$$D = k_B T / 6\pi\eta_0 R_H \quad (0.9)$$

ここで, k_B は Boltzmann 定数, T は絶対温度, η_0 は純溶媒の粘性係数である. R_H は, 溶質高分子の並進運動を再現するような流体力学的に等価な剛体球の半径であり, 1 本の高分子鎖の広がりを目安として用いられる.

0.4 溶液粘度と固有粘度

溶媒に溶質高分子を添加した溶液の粘性係数 η は η_0 に比べて大きくなる. 溶液の (質量) 濃度 c が小さい場合, η は次のような展開形で表すことができる.

$$\eta = \eta_0 (1 + [\eta]c + \cdots) \quad (0.10)$$

c に関する 1 次の展開係数 $[\eta]$ は溶質高分子の流体力学的体積に関係する量であり, 固有粘度 (intrinsic viscosity) と呼ばれ, Einstein の粘度式[‡] に基

[†] 剛体球の並進摩擦係数に関する Stokes の関係 (5.A.21) と, 並進摩擦係数と並進拡散係数に関する Einstein の関係 (6.30) を組み合わせた関係.

[‡] 剛体球の固有粘度を与える関係式 (5.A.29).

づいて次のように定義される有効流体力学的体積 (effective hydrodynamic volume) V_H を評価することができる.

$$[\eta] = 5N_A V_H / 2M \quad (0.11)$$

V_H は, 剪断流中における溶質高分子の摩擦的性質を再現する流体力学的に等価な剛体球の体積であり, 1 本の高分子鎖の広がりを目安として用いられる. R_H は静止流体中における並進運動, V_H は剪断流中における回転運動の場合の等価剛体球に関係するので, 一般には両者の間に $4\pi R_H^3/3 = V_H$ の関係は成立しない.

参考文献

1. 伊勢典夫ほか, 「新高分子化学序論」3 章, 化学同人 (1995).
2. 高分子学会編, 「基礎高分子科学」3 章, 東京化学同人 (2006).

1 章 はじめに

高分子溶液と一口にいても、溶質高分子と溶媒の組み合わせによってその振る舞いは千差万別である。ここでは、溶質高分子の構成要素間に働く平均力ポテンシャル* (potential of mean force) が^s van der Waals 型[†]であると考えられる、疎水性高分子を余り極性の大きくない有機溶媒に溶かしたものに話を限る。構成要素間に静電相互作用が働く場合など、実用的にも重要な系があるが、高分子溶液に関する基本的理解を得るために、最も単純な場合に話を限る。

1920年代後半にドイツの化学者 H. Staudinger (1881–1965) によって高分子の概念が確立され、その後 W. Kuhn (1899–1963) を始めとする多くの研究者によって高分子溶液に関する統計力学的研究が行われた¹。

溶液中における高分子鎖の形態は、それを構成する原子の間の結合距離と結合角、そして原子間に働く相互作用(平均力ポテンシャル)で決まる。高分子鎖をモデル化する際には、この相互作用を、高分子鎖の主鎖骨格に沿って比較的近い位置にある原子間に働く相互作用 — 近接相互作用 (short-range interference) と、遠く離れた原子間に働く相互作用 — 遠隔相互作用 (long-range interference) との二つに分けて考える[‡]。近接相互作用は結合距離、結合角とともに高分子鎖の固さと局所形態を決定する。一方、遠隔相互作用は排除体積効果 (excluded-volume effect) — 高分子鎖の二つ以上の構成要素が空間の同じ点を同時に占めることができない — として、高分子量の屈曲性高分子鎖の広がりに影響を与える^{2,3}。

*溶媒分子を均したときに構成要素間に働く有効なポテンシャル。

[†]電気双極子能率を持たない原子あるいは原子団の間に働く分散力で原子(団)間距離 r の6乗に反比例する引力で表される。溶液中の平均力ポテンシャルの引力尾がそのように書き表されるかどうかは明らかではないが、比較的近距离の引力が働くと考えらる。

[‡]明らかに、このように大別された2種類の相互作用を明確に区別することは困難である。最近の計算機シミュレーションの結果からは、高分子鎖に沿ってかなり離れた構成要素の間に働く相互作用も局所形態に影響を与えることが明らかになっている。

C-C 単結合が連なった主鎖骨格を持ち、結合回りの分子内回転が起き易い高分子は、溶媒分子との衝突により、その形態が容易に変化する。そのような高分子を、折れ曲がり易いという意味で**屈曲性高分子** (flexible polymer) と呼ぶ。汎用プラスチック材料として大量生産されている高分子の多くは屈曲性高分子である。これに対し、主鎖が C-C 単結合であっても、置換基の立体障害によって分子内回転が起き難い高分子や、分子内水素結合などによって溶液中でらせん構造を保持するような高分子は形態が変化し難い。そのような高分子を屈曲性高分子に対し**半屈曲性高分子** (semi-flexible polymer) と呼ぶ。二本鎖 DNA などがそれに含まれる。このような高分子鎖の折れ曲がり易さは、主に近接相互作用によって決まる。

遠隔相互作用は斥力殻と比較的短距離の引力尾との重ね合わせで記述される。適当な溶媒条件を選ぶと、不完全気体における Boyle 温度のように、平均的に斥力と引力が互いに打ち消し合い、見掛け上、高分子鎖の構成要素の間に相互作用がない状態 — Flory の Θ 状態² — が実現できる。 Θ 状態における高分子鎖の形態は、局所形態を適切に考慮した高分子鎖モデルで記述することができる。

Θ 状態における屈曲性高分子のモデルとして最も簡単なものは、長さが l の結合を自由に動く継手で繋いだ**自由連結鎖** (freely-jointed chain) である。 $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle = \delta_{ij} l^2$ であるから、式 (0.2) より、結合数が n の自由連結鎖の $\langle R^2 \rangle$ は次のようになる。

$$\langle R^2 \rangle = nl^2 \quad (1.1)$$

$\langle R^2 \rangle$ は n の値に依らず n に比例するが、これをモデルの定義としてもよい。また、式 (1.1) より $\langle R_{ij}^2 \rangle = |i - j| l^2$ であるから、これを式 (0.4) に代入すると、 $\langle S^2 \rangle$ は次のようになる。

$$\langle S^2 \rangle = \frac{nl^2}{6} + \frac{l^2}{6} - \frac{l^2}{6(n+1)} \quad (1.2)$$

$n \gg 1$ のとき、 $\langle S^2 \rangle$ も n に比例し、 $\langle R^2 \rangle$ との間に次の関係が成り立つ。

$$\langle S^2 \rangle = \frac{nl^2}{6} = \frac{\langle R^2 \rangle}{6} \quad (1.3)$$

さらに, $n \gg 1$ かつ $R \ll nl$ のとき, \mathbf{R} の分布関数[§] (distribution function) $P(\mathbf{R})$ は次のガウス分布で表すことができる (附録 1.A).

$$P(\mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2\pi nl^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3R^2}{2nl^2} \right) \quad (1.4)$$

このような高分子鎖をとくにガウス鎖 (Gaussian chain) と呼ぶ.

Θ 状態のガウス鎖の R_H , V_H は $\langle S^2 \rangle$ と次のような関係がある.

$$R_H \propto \langle S^2 \rangle^{1/2} \quad (1.5)$$

$$V_H \propto \langle S^2 \rangle^{3/2} \quad (1.6)$$

したがって, それぞれの M ($\propto n$) 依存性は次のようになる.

$$R_H \propto M^{0.5} \quad (1.7)$$

$$V_H \propto M^{1.5} \quad (1.8)$$

このとき, 式 (0.11) より $[\eta] \propto M^{0.5}$ となる.

Θ 状態は高分子を溶かし難い貧溶媒 (poor solvent) 中において実現される. 高分子を良く溶かす良溶媒 (good solvent) 中では, 斥力が引力に勝るので, 高分子鎖の広がりとは Θ 状態に比べて大きくなり, $n \rightarrow \infty$ の極限で次の関係が成立する.

$$\langle R^2 \rangle \propto \langle S^2 \rangle \propto n^{1.2} \quad (1.9)$$

ガウス鎖を用いてこの関係を導いたのは Flory であり, 高分子繰り込み群理論⁴⁻⁶ の結果もこの関係を支持している[¶]. 式 (1.5), (1.6) の関係が良溶媒中においても成り立つと仮定すると, $M \rightarrow \infty$ の極限における R_H と V_H の M 依存性は次のようになる.

$$R_H \propto M^{0.6} \quad (1.10)$$

$$V_H \propto M^{1.8} \quad (1.11)$$

[§]両端間ベクトル \mathbf{R} が $\mathbf{R} \sim \mathbf{R} + d\mathbf{R}$ にある確率が $P(\mathbf{R})d\mathbf{R}$ と書かれるとき, $P(\mathbf{R})$ を分布関数あるいは確率密度と呼ぶ.

[¶]高分子繰り込み群理論からは $\langle R^2 \rangle \propto n^{1.176}$ が得られている. 理論構造に問題はないが, 指数は近似値であるので, Flory の求めた指数 1.2 より信憑性が高いとは考えられない.

このとき、式 (0.11) より $[\eta] \propto M^{0.8}$ となる.

高分子鎖の広がり、排除体積効果のない Θ 状態に比べて良溶媒中での程度大きくなっているかを表す量として、次のように定義される回転半径膨張因子 (gyration-radius expansion factor) α_S , 流体力学半径膨張因子 (hydrodynamic-radius expansion factor) α_H , 粘度半径膨張因子 (viscosity-radius expansion factor) α_η が用いられる.

$$\langle S^2 \rangle = \langle S^2 \rangle_0 \alpha_S^2 \quad (1.12)$$

$$R_H = R_{H,0} \alpha_H \quad (1.13)$$

$$V_H = V_{H,0} \alpha_\eta^3 \quad (1.14)$$

ここで、添字 0 は Θ 状態での値であることを示す. ガウス鎖を用いた排除体積効果に対する摂動理論によれば, α_S と α_H , α_η はいずれも排除体積パラメタ (excluded-volume parameter) z のみの関数として表すことができる. 高分子の構成要素の排除体積を表す (有効) 二体クラスター積分 β を用いて z は次のように定義される量である.

$$z \propto n^2 \beta / \langle R^2 \rangle_0^{3/2} \quad (1.15)$$

以上のガウス鎖に基づく解釈を整理すると, Θ 状態および良溶媒中における高分子鎖の広がりに関する実験結果は三つの分子パラメタ n , l , β で記述されることになる. より正確にいうと, Θ 状態における広がり $\langle S^2 \rangle_0$ と全排除体積 $n^2 \beta$ の二つパラメタのみで記述できる. ガウス鎖に基づくこのような理論体系を, パラメタの数に因んで二定数理論 (two-parameter theory) と呼ぶ. 高分子繰り込み群理論も, そこで使用されるパラメタの定義が若干異なるものの, 最終結果の構造は二定数理論と同じである. したがって, Kuhn に始まるガウス鎖に基づく解釈の枠組 — ガウス鎖パラダイム — では, 2 種類の分子レベル情報しか得られない. さらに, Θ 状態においては, $\langle S^2 \rangle_0 / M$, $R_H / M^{1/2}$, ならびに $V_H / M^{3/2}$ が一定となる挙動しか説明できない.

M の非常に大きな屈曲性高分子に関しては, 上に述べたガウス鎖パラダイムに則った解釈でよさそうであるが, 対象とする実在のデータはどうなっているのだろうか. 図 1.1 に 4 種類の代表的な屈曲性高分子, ラセモ

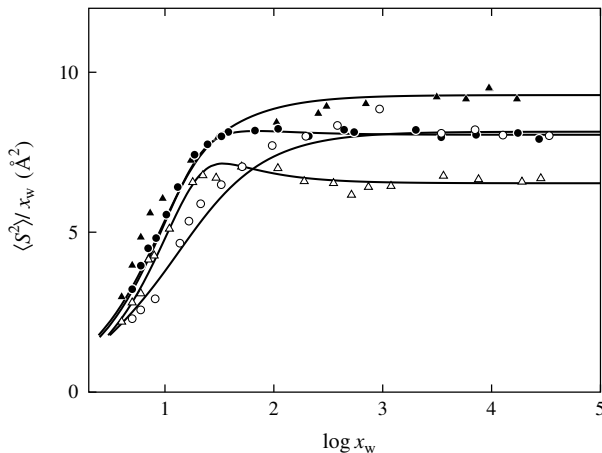


図 1.1 $\langle S^2 \rangle / x_w$ 対 x_w の片対数プロット: (○) a-PS / シクロヘキサン, 34.5 °C (Θ); (●) a-PαMS / シクロヘキサン, 30.5 °C (Θ); (△) a-PMMA / アセトニトリル, 44.0 °C (Θ); (▲) i-PMMA / アセトニトリル, 28.0 °C (Θ).

分率 $f_r = 0.59$ のアタクチックポリスチレン (a-PS), $f_r = 0.72$ のアタクチックポリ (α-メチルスチレン) (a-PαMS), $f_r = 0.79$ のアタクチックポリメタクリル酸メチル (a-PMMA), ならびに $f_r = 0.01$ のアイソタクチックポリメタクリル酸メチル (i-PMMA) の $\langle S^2 \rangle_0 / x_w$ のデータを示す. ここで, x_w は重量平均重合度であり, 高分子の繰返し単位の分子量を M_0 とすると, $x_w = M_w / M_0$ である. $x_w \gtrsim 10^3$ では, $\langle S^2 \rangle_0 / x_w$ は x_w に依らず一定の値となっており, 予想通りガウス鎖パラダイムで理解できそうである. しかし, $x_w \lesssim 10^3$ では, $\langle S^2 \rangle_0 / x_w$ が一定とならないだけでなく, その x_w 依存性は高分子によって大きく異なっている.

そのような違いは, 置換基の種類と数の違い, 立体規則度の違いに由来する高分子の固さと優位な局所形態 — 個性 — の違いによって生じている⁷. 何れの高分子も $M_0 \simeq 100$ であるから, 少なくとも $\langle S^2 \rangle_0$ に関する限り, そのような違いは $M \simeq 10^5$ ぐらいまでは残ることになる. 現在, 多くの高分子溶液データ解析はガウス鎖に基づいて行われているが, 上の結果から, モデルの適用限界の考慮が必要であることが分かる. また, 高

分子の個性を反映する分子レベル情報を取り出すためには、ガウス鎖に代わる適当なモデルを用いる必要がある。

1.A ガウス分布

$P(\mathbf{R})$ は形式的に次のように書ける。

$$P(\mathbf{R}) = \int \delta(\mathbf{R} - \sum_{j=1}^n \mathbf{l}_j) \prod_{j=1}^n p(\mathbf{l}_j) d\mathbf{l}_j \quad (1.A.1)$$

ここで、 $\delta(\mathbf{R})$ は Dirac δ 関数である。また、 $p(\mathbf{l}_j)$ は \mathbf{l}_j の分布関数であり、 j の値によらず次のように与えられる。

$$p(\mathbf{l}_j) = \frac{1}{4\pi l^2} \delta(|\mathbf{l}_j| - l) \quad (1.A.2)$$

当然、 $p(\mathbf{l}_j)$ は次の規格化条件を満たす。

$$\int p(\mathbf{l}_j) d\mathbf{l}_j = 1 \quad (1.A.3)$$

$P(\mathbf{R})$ の Fourier 変換である特性関数 $I(\mathbf{k})$ を次のように定義する。

$$I(\mathbf{k}) = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} P(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (1.A.4)$$

式 (1.A.1) より、 $I(\mathbf{k})$ は次のように書ける。

$$I(\mathbf{k}) = \prod_{j=1}^n \left[\int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_j} p(\mathbf{l}_j) d\mathbf{l}_j \right] = \prod_{j=1}^n \left[\frac{1}{4\pi l^2} \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_j} \delta(|\mathbf{l}_j| - l) d\mathbf{l}_j \right] \quad (1.A.5)$$

式 (1.A.5) の最終式に含まれる積分は次のようになる。

$$\int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} \delta(|\mathbf{l}| - l) d\mathbf{l} = 2\pi l^2 \int_0^\pi e^{i k l \cos \theta} \sin \theta d\theta = 4\pi l^2 \frac{\sin lk}{lk} \quad (1.A.6)$$

したがって、 $I(\mathbf{k})$ は次のようになる。

$$I(\mathbf{k}) = \left(\frac{\sin lk}{lk} \right)^n \quad (1.A.7)$$

Fourier 逆変換を行うと, $P(\mathbf{R})$ は次のように書かれる.

$$P(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} I(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \frac{1}{8\pi^3} \int e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left(\frac{\sin lk}{lk} \right)^n d\mathbf{k} \quad (1.A.8)$$

式 (1.A.8) の逆変換は解析的に実行可能であり, また鞍点法を用いて $n \gg 1$ のときの漸近形を逐次評価できるが³, 漸近形の初項であるガウス分布だけであれば, 以下のように導くことができる. $nl^2k^2 \sim \mathcal{O}(1)$ の条件下で $n \rightarrow \infty$ の極限を考えると, $(\sin lk/lk)^n$ は次のように書ける.

$$\left(\frac{\sin lk}{lk} \right)^n = \left(1 - \frac{1}{3!} l^2 k^2 + \frac{1}{5!} l^4 k^4 - \dots \right)^n \simeq e^{-nl^2 k^2/6} \quad (1.A.9)$$

したがって, $n \gg 1$ かつ $R \lesssim \sqrt{n}l \ll nl$ のとき, $P(\mathbf{R})$ は近似的に次のように書くことができる.

$$P(\mathbf{R}) \simeq \frac{1}{8\pi^3} \int e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} e^{-nl^2 k^2/6} d\mathbf{k} = \left(\frac{3}{2\pi nl^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2nl^2}\right) \quad (1.A.10)$$

以上の結果は, 互いに独立な多数の確率変数の和が正規分布になるという中心極限定理の一つの例である.

参考文献

1. H. Morawetz, “Polymers. The Origins and Growth of a Science,” John. Wiley & Sons, New York (1985).
2. P. J. Flory, “Principles of Polymer Chemistry,” Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1953).
3. H. Yamakawa, “Modern Theory of Polymer Solutions,” Harper and Row, New York (1971). The electronic edition (<http://www.mol-sci.polym.kyoto-u.ac.jp/archives/redbook.pdf>) is available.
4. P.-G. de Gennes, “Scaling Concept in Polymer Physics,” Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1979).

5. K. F. Freed, “Renormalization Group Theory of Macromolecules,” John Wiley & Sons, New York (1987).
6. J. des Cloizeaux and G. Jannink, “Polymers in Solution. Their Modelling and Structure,” Clarendon Press, Oxford (1990).
7. H. Yamakawa and T. Yoshizaki, “Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions,” 2nd ed., Springer, Berlin (2016).

2 章 高分子稀薄溶液の実験

化学物理あるいは物理化学の目的は、図 1.1 に示したような実験結果を適切な理論に基づいて解析し、原子、分子レベルの情報、ここでは特に稀薄溶液中の高分子の広がりと形態に関する情報を得ることである。解析の対象となる物理量の理論的定義が与えられれば、実験に関する具体的な知識はなくとも、適当な高分子モデルを用いて理論値を評価し、データ解析を行うことはできる。しかし、実際にどのような実験操作が行われ、測定物理量がどのように定式化されるのかを見ておくことは、現実と理論の距離感を知るのに役立つ。そこで、種々の高分子モデルを用いて具体的に物理量を計算する前に、光散乱実験ならびに粘度測定の原理と、それらから決定される物理量の定式化について説明する。

2.1 光散乱

電磁波あるいは粒子線が物質によって散乱される現象の中で、散乱体となる原子、原子団、あるいは分子の密度が低い系による可視光の弾性および準弾性散乱* は特に Rayleigh 散乱と呼ばれる。可視光の角振動数 $\sim 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ は軌道電子の共鳴角振動数に比べて十分小さいので、入射光によって作られる振動電場の中に置かれた分子は分極し、入射光と同じ角振動数で振動する電気双極子能率が誘起される。これが 2 次光源となって入射方向とは異なる方向に光が散乱される。

* 散乱電磁波のエネルギー（角振動数）が入射電磁波と変わらない散乱を弾性散乱と呼ぶ。散乱体が液体あるいは気体の場合、不規則な密度あるいは濃度揺らぎによって変調を受け、散乱電磁波の角振動数は入射電磁波の角振動数を中心として分布を持つが、その分布形状を問題とする場合は特に準弾性散乱と呼ぶ。その場合、準弾性散乱光の積分強度が弾性散乱光強度に対応する。これに対し、Raman 散乱のように散乱体物質との相互作用によるエネルギー授受が行われ、散乱電磁波の角振動数がシフトするような散乱は非弾性散乱と呼ばれる。

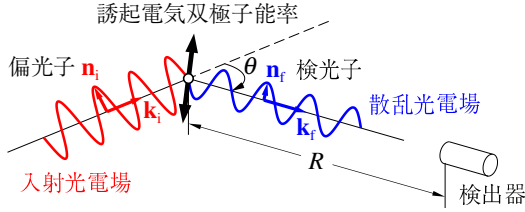


図 2.1 光散乱実験系の模式図.

同じ電磁波の散乱であっても，線源が X 線の場合，その角振動数が軌道電子の共鳴角振動数に比べて大きいので，散乱機構は Rayleigh 散乱とは異なる．また，可視光域の散乱であっても，散乱体密度が高くなると散乱された電磁波が他の散乱体によってさらに散乱される多重散乱，また散乱体の大きさが可視光の波長と同程度になると Mie 散乱を考慮しなければならない．以下では，Rayleigh 散乱に基づいて高分子稀薄溶液の光散乱を説明する．

2.1.1 測定装置

光散乱の装置を模式的に書いたのが図 2.1 である．偏光子を通して偏光面の方向を \mathbf{n}_i とした波数ベクトル \mathbf{k}_i の直線偏光を測定溶液に入射する． \mathbf{k}_i と散乱角 θ の角度をなす散乱光の強度を偏光面の方向が \mathbf{n}_f の検光子を通して測定する．散乱体の中心から \mathbf{r} の位置における入射光のつくる（複素）電場を次のように書く．

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{n}_i E_0 \exp[i(\omega_i t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})] \quad (2.1)$$

ここで， E_0 は電場の振幅である．また， ω_i は入射光の角振動数であり \mathbf{k}_i の大きさ k_i ，波長 λ_i と次の関係がある．

$$\omega_i = \frac{c_0}{\tilde{n}} k_i = \frac{c_0}{\tilde{n}} \frac{2\pi}{\lambda_i} \quad (2.2)$$

ここで， c_0 は真空中の光の速度， \tilde{n} は溶液の屈折率であり， c_0/\tilde{n} は溶液中における光の速度を表す．

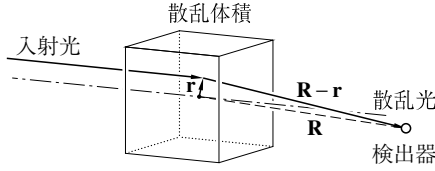


図 2.2 散乱光の模式図.

2.1.2 散乱電場

実際の散乱実験では、入射光の断面形状と検出器のスリット形状によって規定される、ある散乱体積 V の中に存在する散乱体からの散乱光の総和が検出される。簡単のために、図 2.2 に示したような散乱体積からの散乱光を考える。散乱体積の中心から \mathbf{r} の位置における時刻 t の単位体積当りの分極率テンソルを $\alpha(\mathbf{r}, t)$ とすると、式 (2.1) の電場によって誘起される電気双極子能率 $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t)$ は次のように書かれる。

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = \alpha(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (2.3)$$

$\alpha(\mathbf{r}, t)$ は、具体的には、散乱体積の中の時刻 t における各散乱体の位置と分極率テンソルに依存する。高分子溶液の場合は、溶媒分子について均した均一な背景の中に浮かぶ各構成要素の過剰分極率テンソルが問題となる。

式 (2.3) の誘起電気双極子能率 $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t)$ によって検出器の位置 \mathbf{R} に作られる時刻 t の散乱電場 $\mathbf{e}_s(\mathbf{R}, t)$ は、CGS Gauss 単位系 (附録 2.A) を用いると、次のように与えられる[†]。

$$\mathbf{e}_s(\mathbf{R}, t) = \epsilon^{-1} |\mathbf{k}_f|^2 |\mathbf{R} - \mathbf{r}|^{-1} \mathbf{p}_\perp(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k}_f \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{r})} \quad (2.4)$$

ここで、 ϵ は溶液の誘電率、 \mathbf{k}_f は散乱体積の中心から \mathbf{R} に向かう散乱光の波数ベクトル、 \mathbf{p}_\perp は \mathbf{p} の $\mathbf{R} - \mathbf{r}$ に垂直な成分である。散乱体積を特徴付ける長さに比べ、その中心から検出器までの距離 R が十分大きいので、

[†]参考文献 1 は MKSA 単位系を用いている。

次のような置き換えが可能である.

$$\begin{aligned} k_f \frac{\mathbf{R} - \mathbf{r}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} &\simeq \mathbf{k}_f \\ |\mathbf{R} - \mathbf{r}|^{-1} &\simeq R^{-1} \end{aligned}$$

ただし, \mathbf{k}_f の大きさを k_f とした. さらに,

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_\perp &= \mathbf{p} - |\mathbf{R} - \mathbf{r}|^{-2} [\mathbf{p} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{r})] (\mathbf{R} - \mathbf{r}) \\ &= -|\mathbf{R} - \mathbf{r}|^{-2} (\mathbf{R} - \mathbf{r}) \times [(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \times \mathbf{p}] \end{aligned}$$

の関係を用いると, $\mathbf{e}_s(R, t)$ は次のように書かれる.

$$\mathbf{e}_s(R, t) = -\frac{1}{\epsilon R} \mathbf{k}_f \times [\mathbf{k}_f \times \mathbf{p}(\mathbf{r}, t)] e^{-i\mathbf{k}_f \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{r})} \quad (2.5)$$

式 (2.1), (2.3) を式 (2.5) に代入すると $\mathbf{e}_s(R, t)$ は次のようになる.

$$\mathbf{e}_s(R, t) = -\frac{E_0}{\epsilon R} e^{i(\omega_i t - k_f R)} \mathbf{k}_f \times [\mathbf{k}_f \times \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}_i] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

\mathbf{k} は次のように定義される散乱ベクトル (scattering vector) である.

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad (2.7)$$

全散乱体積 V からの $\mathbf{e}_s(R, t)$ を足し合わせたものが (\mathbf{R}, t) における散乱電場 $\mathbf{E}_s(R, t)$ となる.

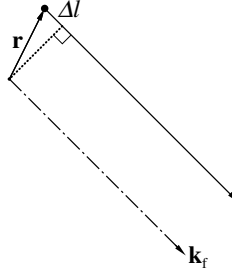
$$\mathbf{E}_s(R, t) = -\frac{E_0}{\epsilon R} e^{i(\omega_i t - k_f R)} \mathbf{k}_f \times \left[\mathbf{k}_f \times \int_V e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}_i d\mathbf{r} \right] \quad (2.8)$$

さらに, 偏光面の方向が \mathbf{n}_f の検光子を通った散乱電場 $E_s(R, t) \equiv \mathbf{n}_f \cdot \mathbf{E}_s(R, t)$ は次のように書かれる.

$$\begin{aligned} E_s(R, t) &= -\frac{E_0}{\epsilon R} e^{i(\omega_i t - k_f R)} \mathbf{n}_f \cdot \left\{ \mathbf{k}_f \times \left[\mathbf{k}_f \times \int_V e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}_i d\mathbf{r} \right] \right\} \\ &= \frac{E_0 k_f^2}{\epsilon R} e^{i(\omega_i t - k_f R)} \int_V e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \alpha_{fi}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.9)$$

ここで, $\alpha_{fi}(\mathbf{r}, t)$ は次のように定義される量である.

$$\alpha_{fi}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{n}_f \cdot \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}_i \quad (2.10)$$

図 2.3 光路差 Δl .

散乱体である原子団あるいは分子の並進および回転運動により，分極率テンソル $\alpha(\mathbf{r}, t)$ は時間とともに変化する．それを次のように表す．

$$\alpha(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\alpha}(\mathbf{r}, \omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.11)$$

$\tilde{\alpha}(\mathbf{r}, \omega)$ は $\alpha(\mathbf{r}, t)$ の Fourier 変換である．

$$\tilde{\alpha}(\mathbf{r}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\mathbf{r}, t) e^{-i\omega t} dt$$

式 (2.1), (2.11) を式 (2.3) に代入すると $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t)$ は次のように書かれる．

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = \frac{E_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\alpha}(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{n}_i \exp\{i[(\omega_i + \omega)t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}]\} d\omega d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

したがって， $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t)$ は溶質高分子の運動によって生じる分極率テンソルの揺らぎによって変調され，角振動数が $\omega_i + \omega$ の誘起電気双極子能率の重ね合わせで書き表されることになる．角振動数 $\omega_i + \omega$ の誘起電気双極子能率による散乱光の波数ベクトル \mathbf{k}_f は次のように書かれる．

$$\mathbf{k}_f = \frac{\mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \frac{\tilde{n}\omega_i}{c_0} \left(1 + \frac{\omega}{\omega_i}\right)$$

図 2.3 に示した光路差 Δl によって生じる位相差 $|\mathbf{k}_f| \Delta l$ ($\simeq \mathcal{O}(1)$) に比べ， α の揺らぎの角振動数 ω と ω_i ($\simeq 3 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$) の比 ω/ω_i は無視できるほど小さいので， \mathbf{k}_f と \mathbf{k}_i の大きさ k_f ， k_i の間に次の関係が成立する．

$$k_f = \frac{\tilde{n}\omega_f}{c_0} \simeq k_i$$

したがって、散乱ベクトル \mathbf{k} の大きさ k は入射光の波長 λ_i と散乱角 θ を用いて次のように書ける.

$$k = (4\pi\tilde{n}/\lambda_i) \sin(\theta/2) \quad (2.13)$$

2.1.3 散乱電場およびその強度の相関関数

揺らぎによる散乱電場 $E_s(t)$ の時間変動は次のように定義される 2 次相関関数 $f^{(1)}(t)$ ならびに規格化された 2 次相関関数 $g^{(1)}(t)$ によって記述される.

$$f^{(1)}(t) = \langle E_s^*(0) E_s(t) \rangle \quad (2.14)$$

$$g^{(1)}(t) = \frac{f^{(1)}(t)}{f^{(1)}(0)} = \frac{\langle E_s^*(0) E_s(t) \rangle}{\langle |E_s|^2 \rangle} \quad (2.15)$$

実際の実験では、光電子増倍管やフォト・ダイオードを用いて散乱光を測定するが、その際計測されるのは電場 $E_s(t)$ ではなくその強度 $I(t)$ の相関関数あるいは時間平均である. 複素電場 $E_s(t)$ と $I(t)$ とは次のように関係付けられる (附録 2.B).

$$I(t) = E_s^*(t) E_s(t) \quad (2.16)$$

$I(t)$ の (強度) 相関関数 $\langle I(0) I(t) \rangle$ は 4 次相関関数 $f^{(2)}(t)$ と呼ばれ、次のように書かれる.

$$\langle I(0) I(t) \rangle = f^{(2)}(t) = \langle E_s^*(0) E_s(0) E_s^*(t) E_s(t) \rangle \quad (2.17)$$

$f^{(2)}(t)$ に付随する規格化された 4 次相関関数 $g^{(2)}(t)$ は次のように定義される.

$$g^{(2)}(t) = \frac{f^{(2)}(t)}{[f^{(1)}(0)]^2} = \frac{\langle I(0) I(t) \rangle}{\langle I(0) \rangle^2} \quad (2.18)$$

「規格化」とはいうものの、 $g^{(2)}(0) \neq 1$ である. 散乱場が Gauss 統計にしたがう場合、 $g^{(2)}(t)$ と $g^{(1)}(t)$ の間には次の関係が成立する (附録 2.C).

$$g^{(2)}(t) = 1 + |g^{(1)}(t)|^2 \quad (2.19)$$

その場合、高速な電子回路を用いて $I(t)$ の時間変動を追跡することによって $g^{(1)}(t)$ を決定することができる。このようにして $g^{(1)}(t)$ を決定する方法を時間領域測定と呼ぶ。どの程度の速さの揺らぎまでを測定できるかは、光電子増倍管やフォト・ダイオードの応答速度ならびに電子回路のスイッチング速度によって決まる。現在の所、 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ s より遅い揺らぎは時間領域測定によって調べることができる。

先にも述べたように、変調を受けた散乱光の電場は色々な角振動数 ω の電場が重ね合わさったものであるので、 I を ω の関数と考えて $I(\omega)$ と書くことができる。この $I(\omega)$ を強度スペクトルと呼ぶ。Wiener-Khinchin の定理により、 $I(\omega)$ と $f^{(1)}(t)$ の間には次の関係がある（附録 2.D）。

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f^{(1)}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.20)$$

したがって、散乱光を分光して $I(\omega)$ が決定できれば、原理的には $f^{(1)}(t)$ と同等の情報が得られる。このようにして $f^{(1)}(t)$ あるいは $g^{(1)}(t)$ を決定する方法を周波数領域測定と呼ぶ。なお、分光器の分解能によって測定可能な ω の領域が決まる。

2.1.4 構造因子

前節で説明したように、時間領域測定あるいは周波数領域測定によって $f^{(1)}(t)$ [あるいは $g^{(1)}(t)$] を決定できる。 $f^{(1)}(t)$ は散乱体である溶液の濃度揺らぎに関する情報を含んでいるが、以下に示すように溶液の構造因子 (structure factor) と関係付けることができる。

式 (2.9) を式 (2.14) に代入すると、散乱体積 V 中にある高分子に関する情報 $\alpha_{\text{fl}}(\mathbf{r}, t)$ を用いて $f^{(1)}(t)$ は次のように書かれる。

$$f^{(1)}(t) = \frac{I_0 k_1^4}{\epsilon^2 R^2} e^{i\omega_1 t} \int_V d\mathbf{r}_1 \int_V d\mathbf{r}_2 e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} \langle \alpha_{\text{fl}}(\mathbf{r}_1, 0) \alpha_{\text{fl}}(\mathbf{r}_2, t) \rangle \quad (2.21)$$

I_0 は入射光の強度である。

$$I_0 = E_0^2 \quad (2.22)$$

話を簡単にするために、溶質高分子が $n+1$ 個の等価な等方散乱体から構成されている場合を考える。散乱体の大きさは、用いる光源波長によっ

て決まる空間分解能より小さければどのように選んでもよいが、これまでの説明との一貫性を持たせるために、高分子の構成要素の一つ一つが散乱体であるとする。溶液による可視光の散乱の場合、溶媒について均してしまい、均一等方な屈折率を持つ連続媒体中に過剰分極率 α_0 を持つ散乱体が浮かんでいると考えてよい。

そのような高分子が散乱体積 V 中に N 個ある場合、 $\alpha(\mathbf{r}, t)$ は次のように書かれる。

$$\alpha(\mathbf{r}, t) = \alpha_0 \sum_{p=1}^N \sum_{j=0}^n \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_{pj}(t)] \mathbf{I} \quad (2.23)$$

\mathbf{r}_{pj} は p 番目の高分子鎖の j 番目の散乱体（構成要素）の位置ベクトルである。したがって、 $\alpha_{\text{fi}}(\mathbf{r}, t)$ は次のように書かれる。

$$\alpha_{\text{fi}}(\mathbf{r}, t) = \alpha_{0, \text{fi}} \rho(\mathbf{r}, t) \quad (2.24)$$

ここで、 $\alpha_{0, \text{fi}} = \alpha_0 \mathbf{n}_f \cdot \mathbf{n}_i$ であり、 ρ は次のように定義される密度関数 (density function) である。

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{p=1}^N \rho_p(\mathbf{r}, t) \quad (2.25)$$

$$\rho_p(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=0}^n \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jp}(t)] \quad (2.26)$$

ρ_p は p 番目の高分子に関する密度関数を表す。

式 (2.25) を式 (2.21) に代入すると、 $f^{(1)}(t)$ は次のよう表すことができる。

$$f^{(1)}(t) = \left(\frac{E_0 \alpha_{0, \text{fi}} k_i^2}{\epsilon R} \right)^2 e^{i\omega_i t} N(n+1) S(\mathbf{k}, c, t) \quad (2.27)$$

ここで、 $S(\mathbf{k}, c, t)$ は次のように定義される質量濃度 $c = MN/N_A V$ における構造因子である[‡]。

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}, c, t) &= N^{-1} (n+1)^{-1} \langle \hat{\rho}^*(\mathbf{k}, 0) \hat{\rho}(\mathbf{k}, t) \rangle \\ &= N^{-1} (n+1)^{-1} \sum_{p, p'=1}^N \langle \hat{\rho}_p^*(\mathbf{k}, 0) \hat{\rho}_{p'}(\mathbf{k}, t) \rangle \end{aligned} \quad (2.28)$$

[‡] $\langle \hat{\rho}^*(\mathbf{k}, 0) \hat{\rho}(\mathbf{k}, t) \rangle_{\text{eq}}$ が c の関数であることを明示的に示すために $S(\mathbf{k}, c, t)$ と表記した。通常、構造因子は $S(\mathbf{k}, t)$ と表記される。

$\hat{\rho}(\mathbf{k}, t)$, $\hat{\rho}_p(\mathbf{k}, t)$ はそれぞれ $\rho(\mathbf{r}, t)$, $\rho_p(\mathbf{r}, t)$ の Fourier 変換である.

$$\hat{\rho}(\mathbf{k}, t) = \int_V e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \sum_{p=1}^N \hat{\rho}_p(\mathbf{k}, t) \quad (2.29)$$

$$\hat{\rho}_p(\mathbf{k}, t) = \int_V e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rho_p(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \sum_{j=0}^n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{pj}(t)} \quad (2.30)$$

有限濃度 c における 1 本の高分子鎖の構造因子 $S_1(\mathbf{k}, c, t)$ を次のように定義する.

$$S_1(\mathbf{k}, c, t) = (n+1)^{-1} \langle \hat{\rho}^{(1)*}(\mathbf{k}, 0) \hat{\rho}^{(1)}(\mathbf{k}, t) \rangle \quad (2.31)$$

$\hat{\rho}^{(1)}(\mathbf{k}, t)$ は有限濃度における 1 本の高分子鎖の密度関数 $\rho^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ の Fourier 変換である.

$$\hat{\rho}^{(1)}(\mathbf{k}, t) = \sum_{j=0}^n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)} \quad (2.32)$$

高分子の濃度が低くなると, 異なる高分子に属する二つ散乱体の位置相関がなくなるので, $S(\mathbf{k}, c, t)$ は次のように書かれる.

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}, c, t) &= N^{-1}(n+1)^{-1} \sum_{p=1}^N \langle \hat{\rho}_p^*(\mathbf{k}, 0) \hat{\rho}_p(\mathbf{k}, t) \rangle \\ &\quad + (2\pi)^3 (N-1)(n+1)V^{-1} \delta(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (2.33)$$

右辺第 2 項は式 (2.28) 2 行目の $p \neq p'$ の項によるものであり, 前方散乱に対応するが, 以下では無視する. N 本の高分子は全く同等であるので, $c \rightarrow 0$ の極限において, $S(\mathbf{k}, c, t)$ と $S_1(\mathbf{k}, c, t)$ との間に次の関係が成り立つ.

$$\lim_{c \rightarrow 0} S(\mathbf{k}, c, t) = \lim_{c \rightarrow 0} S_1(\mathbf{k}, c, t) \quad (2.34)$$

2.1.5 静的な光散乱実験

静的な光散乱実験では, 比較的長時間にわたる散乱光強度 $I(t)$ の時間平均 \bar{I} を測定する. $I(t)$ の揺らぎの時間スケールに比べて十分長い時間での

\bar{I} は $I(t)$ の平衡平均 $\langle I(t) \rangle = \langle I(0) \rangle = \langle I \rangle$ に等しく, 式 (2.14), (2.16), (2.27) より, 次のように書かれる.

$$\bar{I} = f^{(1)}(0) = \left(\frac{E_0 \alpha_{0,\text{fi}} k_i^2}{\epsilon R} \right)^2 N(n+1) S(\mathbf{k}, c, 0) \quad (2.35)$$

$t = 0$ における構造因子 $S(\mathbf{k}, c, 0)$ は特に**静的構造因子** (static structure factor) と呼ばれる. 以下では, 簡単のため, t の値を省略して $S(\mathbf{k}, c)$ と表記する.

溶質高分子が全て同じであることに留意すると, 式 (2.28) – (2.30) より, $S(\mathbf{k}, c)$ は次のように書かれる.

$$S(\mathbf{k}, c) = S_1(\mathbf{k}, c) + (N-1)(n+1) \langle \hat{\rho}_1^*(\mathbf{k}) \hat{\rho}_2(\mathbf{k}) \rangle \quad (2.36)$$

ここで, $S_1(\mathbf{k}, c)$ は式 (2.31) で定義された $S_1(\mathbf{k}, c, t)$ において $t = 0$ としたものであり, $\hat{\rho}_p(\mathbf{k})$ ($p = 1, 2$) は式 (2.30) で定義された $\hat{\rho}_p(\mathbf{k}, t)$ において $t = 0$ としたものである. $\hat{\rho}$ の添字 1, 2 は, 系 (散乱体積 V) に含まれる N 本の高分子から適当に選んだ 2 本の高分子の標識である. なお, 式 (2.31), (2.36) の $\langle \cdots \rangle$ は, 有限濃度 c において, 系に含まれる全ての高分子を考慮した平衡平均である.

有限濃度 c の溶液中における高分子の 1 体および 2 体分布関数をそれぞれ $F_1(\{\mathbf{r}_{n+1}\}, c)$, $F_2(\{\mathbf{r}_{n+1}\}, \{\mathbf{r}_{n+2}\}, c)$ と書く. $\{\mathbf{r}_{n+1}\} = (\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n)$, $\{\mathbf{r}_{n+1\alpha}\} = (\mathbf{r}_{0\alpha}, \mathbf{r}_{1\alpha}, \cdots, \mathbf{r}_{n\alpha})$ ($\alpha = 1, 2$) であり, 添字 α は考えている高分子 1, 2 を表す. なお, F_1 , F_2 はそれぞれ次のように規格化されているものとする.

$$V^{-1} \int_V F_1(\{\mathbf{r}_{n+1}\}, c) d\{\mathbf{r}_{n+1}\} = 1 \quad (2.37)$$

$$V^{-2} \int_V F_2(\{\mathbf{r}_{n+1}\}, \{\mathbf{r}_{n+2}\}, c) d\{\mathbf{r}_{n+1}\} d\{\mathbf{r}_{n+2}\} = 1 \quad (2.38)$$

$F_1(\{\mathbf{r}_{n+1}\}, c)$ を用いて, $S_1(\mathbf{k}, c)$ を次のように書く.

$$S_1(\mathbf{k}, c) = (n+1) P_1(\mathbf{k}, c) \quad (2.39)$$

$P_1(\mathbf{k}, c)$ は次のように定義される分子内干渉因子 (intramolecular interference factor) である.

$$\begin{aligned} P_1(\mathbf{k}, c) &= (n+1)^{-2} \sum_{j,j'=0}^n \langle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{jj'}} \rangle \\ &= (n+1)^{-2} V^{-1} \sum_{j,j'=0}^n \int_V F_1(\{\mathbf{r}_{n+1}\}, c) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{jj'}} d\{\mathbf{r}_{n+1}\} \end{aligned} \quad (2.40)$$

$\mathbf{R}_{jj'} = \mathbf{r}_{j'} - \mathbf{r}_j$ は一つの高分子の j 番目の散乱体 (構成要素) から j' 番目の散乱体へのベクトルを表す.

$A_2(c)$ と分子間干渉因子 (intermolecular interference factor) $P_2(\mathbf{k}, c)$ をそれぞれ次のように定義する.

$$A_2(c) = -\frac{N_A}{2VM^2} \int g_2(\{\mathbf{r}_{n+1}\}, \{\mathbf{r}_{n+2}\}, c) d\{\mathbf{r}_{n+1}\} d\{\mathbf{r}_{n+2}\} \quad (2.41)$$

$$\begin{aligned} P_2(\mathbf{k}, c) &= (n+1)^{-2} \left[\int g_2(\{\mathbf{r}_{n+1}\}, \{\mathbf{r}_{n+2}\}, c) d\{\mathbf{r}_{n+1}\} d\{\mathbf{r}_{n+2}\} \right]^{-1} \\ &\quad \times \sum_{j_1, j_2=0}^n \int g_2(\{\mathbf{r}_{n+1}\}, \{\mathbf{r}_{n+2}\}, c) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{j_1 j_2}} d\{\mathbf{r}_{n+1}\} d\{\mathbf{r}_{n+2}\} \end{aligned} \quad (2.42)$$

ここで, $g_2(\{\mathbf{r}_{n+1}\}, \{\mathbf{r}_{n+2}\}, c)$ は次のように定義される関数である.

$$\begin{aligned} g_2(\{\mathbf{r}_{n+1}\}, \{\mathbf{r}_{n+2}\}, c) &= F_2(\{\mathbf{r}_{n+1}\}, \{\mathbf{r}_{n+2}\}, c) \\ &\quad - F_1(\{\mathbf{r}_{n+1}\}, c) F_1(\{\mathbf{r}_{n+2}\}, c) \end{aligned} \quad (2.43)$$

$\mathbf{R}_{j_1 j_2} = \mathbf{r}_{j_2} - \mathbf{r}_{j_1}$ は高分子 1 の j_1 番目の散乱体から高分子 2 の j_2 番目の散乱体へのベクトルを表す. 二つの高分子の分布が互いに独立な場合, $F_2(\{\mathbf{r}_{n+1}\}, \{\mathbf{r}_{n+2}\}, c) = F_1(\{\mathbf{r}_{n+1}\}, c) F_1(\{\mathbf{r}_{n+2}\}, c)$ であるから, g_2 はそのような独立な分布からの F_2 のずれを表す. したがって, $A_2(c)$ は有限濃度 c の高分子溶液中において, ある一つの高分子が存在するために他の高分子が入り込めない領域の体積に関係する量である. なお, $A_2(c)$

は、二つの高分子の間に他の高分子が介在しなくなる $c \rightarrow 0$ の極限で、滲透圧の第 2 ビリアル係数 A_2 (4 章) に一致する.

$$A_2(0) = A_2 = -\frac{N_A}{2VM^2} \int g_2(\{\mathbf{r}_{n+1_1}\}, \{\mathbf{r}_{n+1_2}\}, 0) d\{\mathbf{r}_{n+1_1}\} d\{\mathbf{r}_{n+1_2}\} \quad (2.44)$$

以上のように定義された $P_1(\mathbf{k}, c)$ と $A_2(c)$, $P_2(\mathbf{k}, c)$ を用いると, $S(\mathbf{k}, c)$ は次のように書かれる.

$$S(\mathbf{k}, c) = N_A V N^{-1} (n+1) M^{-1} P_1(\mathbf{k}, c) c - 2 N_A V N^{-1} (n+1) A_2(c) P_2(\mathbf{k}, c) c^2 \quad (2.45)$$

この表記を導く際に、前方散乱に対応する $\delta(\mathbf{k})$ を含む項を無視した. 以下で、 $k \rightarrow 0$ の極限を考える場合、この有限な k における値の極限值を意味する. 式 (2.40), (2.42) の $P_1(\mathbf{k}, c)$, $P_2(\mathbf{k}, c)$ の定義より、 $k \rightarrow 0$ の極限におけるそれぞれの極限值は次のようになる.

$$\lim_{k \rightarrow 0} P_1(\mathbf{k}, c) = 1$$

$$\lim_{k \rightarrow 0} P_2(\mathbf{k}, c) = 1$$

実際の静的な光散乱実験においては、 \mathbf{k} (散乱角 θ) と c を変えて、次のように定義される (過剰) 還元散乱光強度 R_{fi} を決定する.

$$R_{\text{fi}} = \frac{\bar{I} R^2}{I_0 V} = \frac{\alpha_{0,\text{fi}}^2 k_i^4 N (n+1)}{\epsilon^2 V} S(\mathbf{k}, c) \quad (2.46)$$

R は、図 2.1 に示した、散乱中心から検出器までの距離である. 多くの場合、散乱光測定平面に対して垂直 (v) な偏光面を持つ入射光を用いるので、散乱光の垂直 (V) 偏光成分の還元散乱光強度 R_{Vv} を問題とする[§]. 式 (2.45) を式 (2.46) に代入すると、 R_{Vv} は次のように書かれる.

$$\frac{R_{Vv}}{2K} = M P_1(\mathbf{k}, c) c - 2 M^2 A_2(c) P_2(\mathbf{k}, c) c^2 \quad (2.47)$$

[§]一般に、散乱体である高分子の構成要素は、ここで仮定しているような等方散乱体ではなく、光学異方性を持つ. その場合、散乱光には水平 (H) 偏光成分も含まれるので、 R_{Hv} についても考える必要がある.

K は次のように定義される光学定数である.

$$K = \frac{N_A (n+1)^2 \alpha_0^2 k_i^4}{2\epsilon^2 M^2} \quad (2.48)$$

一つの高分子の全分極率 $(n+1)\alpha_0$ は、実験的に決定できる高分子溶液の屈折率増分 $(\partial\tilde{n}/\partial c)_0$ と、次のように関係付けることができる.

$$(n+1)\alpha_0 = \frac{M\tilde{n}_0}{2\pi N_A} \left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial c} \right)_0 \quad (2.49)$$

したがって、 K は次式を用いて実験的に決定できる.

$$K = \frac{2\pi^2 \tilde{n}_0^2}{N_A \epsilon^2 \lambda_i^4} \left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial c} \right)_0^2 \quad (2.50)$$

c が小さい場合、式 (2.47) を次のような c の展開形に整理する.

$$\frac{2Kc}{R_{Vv}} = \frac{1}{MP_1(\mathbf{k}, 0)} + 2A_2 Q(\mathbf{k}) c + \dots \quad (2.51)$$

$Q(\mathbf{k})$ は次のように定義される \mathbf{k} の関数であり、 $\lim_{k \rightarrow 0} Q(\mathbf{k}) = 1$ である.

$$Q(\mathbf{k}) = \frac{P_2(\mathbf{k}, 0)}{[P_1(\mathbf{k}, 0)]^2} - \frac{[\partial P_1(\mathbf{k}, c)/\partial c]_{c=0}}{2MA_2[P_1(\mathbf{k}, 0)]^2} \quad (2.52)$$

また、 $k \simeq 0$ のとき、 $P_1(\mathbf{k}, 0)$ は次のように書かれる.

$$\begin{aligned} P_1(\mathbf{k}, 0) &= 1 - \frac{1}{6(n+1)^2} \sum_{j,j'=0}^n \langle R_{jj'}^2 \rangle k^2 + \dots \\ &= 1 - \frac{1}{3} \langle S^2 \rangle k^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.53)$$

したがって、次の関係式が導かれる.

$$\lim_{k \rightarrow 0} \left(\frac{2Kc}{R_{Vv}} \right) = \frac{1}{M} + 2A_2 c + \dots \quad (2.54)$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{2Kc}{R_{Vv}} \right) = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{1}{3} \langle S^2 \rangle k^2 + \dots \right) \quad (2.55)$$

これに基づいて、 $k \simeq 0$ 、 $c \simeq 0$ における静的な光散乱実験の結果から、 M と A_2 、 $\langle S^2 \rangle$ を決定することができる.

2.1.6 動的な光散乱実験

並進拡散係数

式 (2.15), (2.19), (2.27) より, $g^{(2)}$ を測定する動的な光散乱実験から, $S(\mathbf{k}, c, t)$ に関する情報得られることが分かる. さらに, 高分子の間の相互作用が無視できる稀薄な溶液の場合, 式 (2.34) より $S_1(\mathbf{k}, 0, t)$ に関する情報が得られるが, この $S_1(\mathbf{k}, 0, t)$ から一つの高分子の並進拡散係数 D が決定できることを示す. 以下では, 簡単のため, c の値を省略して $S_1(\mathbf{k}, t)$ と表記する.

一つの高分子の j 番目の散乱体の位置 $\mathbf{r}_j(t)$ を次のように書く.

$$\mathbf{r}_j(t) = \mathbf{r}_G(t) + \mathbf{S}_j(t) \quad (2.56)$$

$\mathbf{r}_G(t)$ は高分子の重心の位置ベクトルを, $\mathbf{S}_j(t)$ は重心から j 番目の散乱体へのベクトルを表す. 式 (2.32), (2.33) に式 (2.56) を代入すると, $S_1(\mathbf{k}, t)$ は次のように書かれる.

$$S_1(\mathbf{k}, t) = \left\langle e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_G(t) - \mathbf{r}_G(0)]} \sum_{j,j'=0}^n e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{S}_{j'}(t) - \mathbf{S}_j(0)]} \right\rangle \quad (2.57)$$

\mathbf{S}_j は重心からの距離なので, $|\mathbf{S}_{j'}(t) - \mathbf{S}_j(0)|$ は高々高分子の広がり程度である. したがって, $\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_G(t) - \mathbf{r}_G(0)] \simeq 1 \gg \mathbf{k} \cdot [\mathbf{S}_{j'}(t) - \mathbf{S}_j(0)]$ が満たされるような十分小さい k ならびに十分長い時間スケールで, $S_1(\mathbf{k}, t)$ は次のように書かれる.

$$S_1(\mathbf{k}, t) = (n+1)^2 \langle e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_G(t) - \mathbf{r}_G(0)]} \rangle \quad (2.58)$$

重心 \mathbf{r}_G の時間依存分布関数 $P(\mathbf{r}_G; t)$ は, 高分子の内部運動が緩和しきるような長い時間スケールで, 次の拡散方程式を満足する.

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}_G; t) = D \nabla_{\mathbf{r}_G}^2 P(\mathbf{r}_G; t) \quad (2.59)$$

ただし, D はそのような長い時間スケールでの並進拡散係数 (translational diffusion coefficient) である. 式 (2.59) の解で時刻 $t = 0$ において $\mathbf{r}_G = \mathbf{r}_G^0$ であるような条件付分布関数 $G(\mathbf{r}_G | \mathbf{r}_G^0; t)$ は次のように与えられる.

$$G(\mathbf{r}_G | \mathbf{r}_G^0; t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp(-|\mathbf{r}_G - \mathbf{r}_G^0|^2 / 4Dt) \quad (2.60)$$

この $G(\mathbf{r}_G|\mathbf{r}_G^0; t)$ を用いると、式 (2.58) 右辺の $\langle \cdots \rangle$ は次のように書かれる。

$$\begin{aligned} \langle e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_G(t) - \mathbf{r}_G(0)]} \rangle &= \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r}_G^0 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_G^0} \\ &\times \int_V d\mathbf{r}_G G(\mathbf{r}_G|\mathbf{r}_G^0; t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_G} \end{aligned} \quad (2.61)$$

$\mathbf{r}_G(t) = \mathbf{r}_G$, $\mathbf{r}_G(0) = \mathbf{r}_G^0$ である。式 (2.60) を式 (2.61) に代入して、 \mathbf{r}_G , \mathbf{r}_G^0 について積分すると、 $S(\mathbf{k}, t)$ は次のように書かれる。

$$S_1(\mathbf{k}, t) = (n+1)^2 e^{-Dk^2 t} \quad (2.62)$$

したがって、 $S_1(\mathbf{k}, t)$ 、すなわち $f^{(1)}(t)$ の緩和時間から D を決定することができる。

構造因子の一次キュムラント

$S_1(\mathbf{k}, t)$ のキュムラント (cumulant) 展開は次のように書かれる。

$$\ln S_1(\mathbf{k}, t) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\Gamma_j(\mathbf{k})}{j!} (-t)^j \quad (2.63)$$

一次キュムラント Γ_1 も実験から決定することができ、解析の対象となっている。

$$\Gamma_1(\mathbf{k}) = - \left[\frac{\partial \ln S_1(\mathbf{k}, t)}{\partial t} \right]_{t=0} \quad (2.64)$$

2.2 粘度

純溶媒ならびに高分子溶液がともに非圧縮性粘性流体であるとする、位置 \mathbf{r} における流体の速度 $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ は次の定常 Stokes 方程式[¶]を満たす。

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.65)$$

[¶]ここでは、時間に関する微分項 $\partial \mathbf{v} / \partial t$ を含まない定常流場に関する Stokes 方程式を、便宜上、定常 Stokes 方程式と呼ぶ。非圧縮性であるためには、さらに $\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) = 0$ の条件が必要である。なお、この条件は、ここでは表立って必要ではない。

ここで、 σ は次のように定義されるストレステンソルである。

$$\sigma(\mathbf{r}) = -p(\mathbf{r})\mathbf{I} + \sigma'(\mathbf{r}) \quad (2.66)$$

p は静水圧、 \mathbf{I} は単位テンソルを表す。また、 σ' は粘性ストレステンソルと呼ばれ、流体の（剪断）粘性係数（viscosity coefficient） η と $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ の微分を用いて次のように書かれる。

$$\sigma'(\mathbf{r}) = \eta \{ \nabla \mathbf{v}(\mathbf{r}) + [\nabla \mathbf{v}(\mathbf{r})]^T \} \quad (2.67)$$

上付き添字 T は転置行列を表す。

非圧縮性粘性流体としての巨視的性質は式 (2.67) に現われる η によって記述される。高分子稀薄溶液では、溶液の粘性係数 η と純溶媒の粘性係数 η_0 の比 η/η_0 を問題とする。具体的には、同量の溶液と純溶媒を毛管を通して流し、それぞれの流出時間 t , t_0 を測る。式 (2.65) – (2.67) から導かれる非圧縮性粘性流体に関する Poiseuille の公式を適用すると、毛管両端の静水圧差が溶液と純溶媒とで同じであれば、流出時間の比 t/t_0 は η/η_0 に等しい。このように決定された η/η_0 を c で展開したときの 1 次の展開係数が固有粘度 $[\eta]$ である。

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + [\eta]c + \cdots \quad (2.68)$$

実際には、図 2.4 に示したような毛管粘度計を用いて t/t_0 を測定する。

次のような剪断流を考えよう。

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = g\mathbf{e}_x\mathbf{e}_y \cdot \mathbf{r} \quad (2.69)$$

このとき、式 (2.67), (2.69) より、 η は次のように書ける。

$$\eta = \frac{\sigma_{xy}}{g} = \frac{\sigma'_{xy}}{g} \quad (2.70)$$

下付き添字 xy はテンソルの xy 成分であることを示す。したがって、 $[\eta]$ は次のように書ける。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta\sigma_{xy}}{\eta_0 gc} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta\sigma'_{xy}}{\eta_0 gc} \quad (2.71)$$

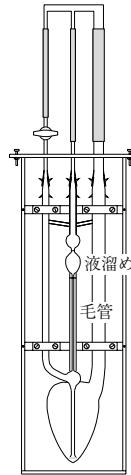


図 2.4 Ubbelohde 型毛管粘度計.

溶質高分子の添加による過剰ストレステンソル $\Delta\sigma$ は次のように定義される.

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0 \quad (2.72)$$

下付き添字 0 は純溶媒のものであることを示す. $\Delta\sigma'$ についても同様である.

次に, 高分子溶液に対する定常 Stokes 方程式の微視的拡張を考える. 純溶媒は, 式 (2.65) に従う非圧縮性粘性流体として扱い, その中に高分子の構成要素が浮かんでいるとしよう. 純溶媒のみの場合の剪断流場 (2.69) に対して相対速度をもって運動している各構成要素は溶媒に摩擦力を及ぼす. 位置 \mathbf{r} において構成要素が溶媒に及ぼす単位体積当りの摩擦力密度を $\mathbf{f}(\mathbf{r}; t)$ とすると, 高分子溶液に対する「微視的」定常 Stokes 方程式^{||}は次のように書かれる.

$$\nabla \cdot \sigma(\mathbf{r}; t) + \mathbf{f}(\mathbf{r}; t) = \mathbf{0} \quad (2.73)$$

式 (2.65) と異なり, σ は見掛け上時間に依存しているが, これは σ が剪断流中における高分子の配向と運動状態に依存するためである. 式 (2.73)

^{||}このような呼び方は一般に認知されたものではない.

は、高分子の運動は溶媒分子の運動に比べて十分遅いので、高分子の運動を記述する時間スケールでは、全ての時刻において溶媒流に関しては定常状態となっていること意味する。以下では、この t を省略する。

式 (2.72) より $\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_0 + \Delta\boldsymbol{\sigma}$ であるから、式 (2.73) は次の方程式の組に書き換えることができる。

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_0 = \mathbf{0} \quad (2.74)$$

$$\nabla \cdot \Delta\boldsymbol{\sigma} + \mathbf{f} = \mathbf{0} \quad (2.75)$$

この微視的定常 Stokes 方程式を満たす $\Delta\boldsymbol{\sigma}$ を用いると、式 (2.71) に対応して、 $[\eta]$ は次のように書かれる。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta\sigma_{xy} \rangle}{\eta_0 g c} \quad (2.76)$$

$\langle \dots \rangle$ は平衡平均を意味する。 $c \rightarrow 0$ の極限を考えるには、単位体積中に 1 本の高分子鎖が浮かんでいる状態を考えればよいので、式 (2.76) は次のようになる。

$$[\eta] = \frac{N_A}{M\eta_0 g} \langle \Delta\sigma_{xy} \rangle \quad (2.77)$$

またその場合、1 本の高分子鎖による $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ は次のように書かれる。

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = \sum_{j=0}^n \int_{S_j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \hat{\mathbf{r}}_j) \mathbf{f}_j(\hat{\mathbf{r}}_j) d\hat{\mathbf{r}}_j \quad (2.78)$$

\mathbf{r}_j は j 番目の構成要素の中心の位置ベクトルを、 $\hat{\mathbf{r}}_j$ はその中心から j 番目の構成要素の表面への位置ベクトルを表し、 $\mathbf{f}_j(\hat{\mathbf{r}}_j)$ は点 $\hat{\mathbf{r}}_j$ において構成要素が溶媒に及ぼす単位面積当りの摩擦力を表す。また、積分は構成要素の表面 S_j について行う。

式 (2.75) の Fourier 変換は次のように書かれる。

$$i\mathbf{k} \cdot \Delta\tilde{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{k}) + \tilde{\mathbf{f}}(\mathbf{k}) = \mathbf{0} \quad (2.79)$$

$\Delta\tilde{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{k})$, $\tilde{\mathbf{f}}(\mathbf{k})$ はそれぞれ次のように定義される。

$$\Delta\tilde{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{k}) = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \Delta\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.80)$$

$$\tilde{\mathbf{f}}(\mathbf{k}) = \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{f}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{j=0}^n \int_{S_j} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_j+\hat{\mathbf{r}}_j)} \mathbf{f}_j(\hat{\mathbf{r}}_j) d\hat{\mathbf{r}}_j \quad (2.81)$$

前節同様，高分子鎖の重心を \mathbf{r}_G とし，それから j 番目の構成要素の中心へのベクトルを \mathbf{S}_j とする． $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_G + \mathbf{S}_j$ を式 (2.81) に代入すると $\tilde{\mathbf{f}}(\mathbf{k})$ は次のように書くことができる．

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{f}}(\mathbf{k}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_G} \sum_{j=0}^n \mathbf{F}_j + i\mathbf{k} \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_G} \\ &\quad \times \sum_{j=0}^n \int_{S_j} \left\{ \int_0^1 e^{i\xi\mathbf{k}\cdot(\mathbf{S}_j+\hat{\mathbf{r}}_j)} d\xi \right\} (\mathbf{S}_j + \hat{\mathbf{r}}_j) \mathbf{f}_j(\hat{\mathbf{r}}_j) d\hat{\mathbf{r}}_j \end{aligned} \quad (2.82)$$

\mathbf{F}_j は j 番目の構成要素が溶媒に及ぼす全摩擦力である．

$$\mathbf{F}_j = \int_{S_j} \mathbf{f}_j(\hat{\mathbf{r}}_j) d\hat{\mathbf{r}}_j \quad (2.83)$$

剪断流中の高分子には外力が働いていないので，高分子全体が溶媒に及ぼす全摩擦力 (\mathbf{F}_j の和) は $\mathbf{0}$ となる．したがって，式 (2.79)，(2.83) より $\Delta\tilde{\sigma}(\mathbf{k})$ は次のように書かれる．

$$\Delta\tilde{\sigma}(\mathbf{k}) = -e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_G} \sum_{j=0}^n \int_{S_j} \left\{ \int_0^1 e^{i\xi\mathbf{k}\cdot(\mathbf{S}_j+\hat{\mathbf{r}}_j)} d\xi \right\} (\mathbf{S}_j + \hat{\mathbf{r}}_j) \mathbf{f}_j(\hat{\mathbf{r}}_j) d\hat{\mathbf{r}}_j \quad (2.84)$$

\mathbf{r}_G の分布が一様であり，かつ \mathbf{S}_j , $\hat{\mathbf{r}}_j$ の分布と独立であることに留意して式 (2.84) の両辺の平衡平均をとると次の結果を得る．

$$\langle \Delta\tilde{\sigma}(\mathbf{k}) \rangle = -(2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}) \sum_{j=0}^n \left[\langle \mathbf{S}_j \mathbf{F}_j \rangle + \left\langle \int_{S_j} \hat{\mathbf{r}}_j \mathbf{f}_j(\hat{\mathbf{r}}_j) d\hat{\mathbf{r}}_j \right\rangle \right] \quad (2.85)$$

式 (2.85) の逆 Fourier 変換をとり，次の $\langle \Delta\sigma \rangle$ の表記を得る．

$$\langle \Delta\sigma \rangle = - \sum_{j=0}^n \left[\langle \mathbf{F}_j \mathbf{S}_j \rangle + \left\langle \int_{S_j} \mathbf{f}_j(\hat{\mathbf{r}}_j) \hat{\mathbf{r}}_j d\hat{\mathbf{r}}_j \right\rangle \right] \quad (2.86)$$

$[\eta]$ は式 (2.77)，(2.86) のように定式化されたが， $[\eta]$ の理論的評価を具体的に行うためには，適当な高分子鎖モデルに基づいて，式 (2.86) に含まれる \mathbf{F}_j および $\mathbf{f}_j(\hat{\mathbf{r}}_j)$ の表記を与える必要がある．それについては5章で考える．

2.A 電磁気の基礎式と単位系

国際基本単位系 (SI 単位系) は、電磁気の単位として MKSA 単位系を、したがって電気量を表す単位として C ($1\text{ C}=1\text{ A}\cdot\text{s}$) を用いる。現在、多くの教科書はそれを採用している。しかし、CGS Gauss 単位系は最も自然な形で定義されるものであり、原子・分子の現象を記述するのに適している。ここではあえてそれを採用することにした。当然のことながら、光散乱では I/I_0 を問題にするので、得られる基礎式は用いる単位系に依らない。

二つの単位系の関係を見易くするために、電磁気の基礎式を整理する。真空中に置かれた、電気量がそれぞれ Q , Q' の二つの点電荷の間に働く力 \mathbf{F} は次の Coulomb の法則に従う。

$$\mathbf{F} = \frac{QQ'}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r}}{r^3} \quad (2.A.1)$$

ここで、 \mathbf{r} は点電荷 Q から点電荷 Q' への距離ベクトル、 r はその大きさである。また、 ϵ_0 は真空の誘電率と呼ばれ、電気量を測る単位に依存する比例定数である。同様に、真空中に置かれた、磁荷がそれぞれ Q_m , Q'_m の二つの (仮想的) 磁気単極子の間に働く力 \mathbf{F} は次の静磁気に対する Coulomb の法則に従う。

$$\mathbf{F} = \frac{Q_m Q'_m}{4\pi\mu_0} \frac{\mathbf{r}}{r^3} \quad (2.A.2)$$

ここで、 \mathbf{r} は磁気単極子 Q_m から磁気単極子 Q'_m への距離ベクトル、 r はその大きさである。また、 μ_0 は真空の透磁率と呼ばれ、磁荷を測る単位に依存する比例定数である。さらに、定常電流 I が流れる導線の微小部分 $d\mathbf{l}$ が \mathbf{r} の位置に作る磁場 $d\mathbf{H}$ は次の Biot-Savart の法則に従う。

$$d\mathbf{H} = \frac{I d\mathbf{l} \times \mathbf{r}}{4\pi\gamma r^3} \quad (2.A.3)$$

ここで、 γ は電気量と磁荷の単位の選び方に依存する比例係数である。

以上の三つの法則に Faraday の電磁誘導法則を加えた、電磁気現象に関する四つの基本法則は、Maxwell によって、四つの基礎方程式の形に整理された。上で導入された三つの比例定数 ϵ_0 , μ_0 , γ を残して基礎方程式を

書くと、次のようになる.

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \bar{\epsilon} \mathbf{E}) = \rho \quad (2.A.4)$$

$$\nabla \cdot (\mu_0 \bar{\mu} \mathbf{H}) = 0 \quad (2.A.5)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{\gamma} \frac{\partial(\epsilon_0 \bar{\epsilon} \mathbf{E})}{\partial t} = \frac{\mathbf{j}}{\gamma} \quad (2.A.6)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial(\mu_0 \bar{\mu} \mathbf{H})}{\partial t} = \mathbf{0} \quad (2.A.7)$$

ここで, $\epsilon_0 \bar{\epsilon}$, $\mu_0 \bar{\mu}$ はそれぞれ媒体の誘電率, 透磁率であり, $\bar{\epsilon}$, $\bar{\mu}$ は真空の値との比を表し, それぞれを比誘電率, 比透磁率**と呼ぶ. また, \mathbf{E} は電場, \mathbf{j} は電流密度である. なお, 三つの法則の表現 (2.A.1) – (2.A.3) が冗長な因子 4π を含むのは, 基礎方程式にその因子が現われないようにするためである.

電荷も電流も存在しない均一媒体中 ($\rho = 0$, $\mathbf{j} = \mathbf{0}$) での, 基礎方程式の解について考える. $\mathbf{j} = \mathbf{0}$ と置いた式 (2.A.6) に $\nabla \times$ を作用させて, 式 (2.A.5) を用いると, \mathbf{H} に対する次の波動方程式を得る.

$$\frac{\epsilon_0 \bar{\epsilon} \mu_0 \bar{\mu}}{\gamma^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{H} = \mathbf{0} \quad (2.A.8)$$

同様に, (2.A.7) に $\nabla \times$ を作用させて, $\rho = 0$ と置いた式 (2.A.4) を用いると, \mathbf{E} に対しても同様の波動方程式を得る.

$$\frac{\epsilon_0 \bar{\epsilon} \mu_0 \bar{\mu}}{\gamma^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (2.A.9)$$

したがって, 基礎方程式 (2.A.4) – (2.A.7) は, 電場と磁場の振動が速さ $\gamma/\sqrt{\epsilon_0 \bar{\epsilon} \mu_0 \bar{\mu}}$ で伝播する電磁波を解に持つ. 電気量と磁荷の単位を適当に選び, 実験から決定される三つの比例定数 ϵ_0 , μ_0 , γ の値を用いて計算される真空中における電磁波の速さ $\gamma/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$ は真空中の光速 c_0 の実験値 (2.99792458×10^8 m/s) と現在の実験精度の範囲で一致する. この事実に基づいて, 光は電磁波であることが結論されている. 電気量と磁荷の単位, すなわち ϵ_0 と μ_0 の値は, $\gamma/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0} = c_0$ の関係が満たされれば, どのよ

**電磁気学の教科書で, 比透磁率という用語は使われていないようだが, 比誘電率との対応から, ここではそう呼ぶ.

うに選んでもよい. MKSA 単位系では, $\gamma = 1$, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{C}^2$ と置き, $\epsilon_0 = \frac{10^7}{4\pi c_0^2} \text{ C}^2\cdot\text{s}^2/\text{kg}\cdot\text{m}^3$ としている. 一方, CGS Gauss 単位系では, 真空中で 1 cm の距離にある等価な点電荷に働く力が 1 dyn であるとき, その電気量を 1 esu (electrostatic unit) と定め, それを電気量の単位として用いるので, $\epsilon_0 = 1/4\pi$ である. さらに, 磁気に関しても同様に $\mu_0 = 1/4\pi$ とするので, $\gamma = c_0/4\pi$ である.

CGS Gauss 単位系で基礎方程式は次のようになる.

$$\nabla \cdot (\bar{\epsilon}\mathbf{E}) = 4\pi\rho \quad (2.A.10)$$

$$\nabla \cdot (\bar{\mu}\mathbf{H}) = 0 \quad (2.A.11)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{c_0} \frac{\partial(\bar{\epsilon}\mathbf{E})}{\partial t} = \frac{4\pi}{c_0} \mathbf{j} \quad (2.A.12)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c_0} \frac{\partial(\bar{\mu}\mathbf{H})}{\partial t} = \mathbf{0} \quad (2.A.13)$$

CGS Gauss 単位系では, 真空の誘電率, 透磁率という量は現われず, $\bar{\epsilon}$, $\bar{\mu}$ がそれぞれ媒体の誘電率, 透磁率となる. (本文では, 簡単のため, $\bar{\epsilon}$, $\bar{\mu}$ をそれぞれ ϵ , μ とした.) 真空中では $\bar{\epsilon} = \bar{\mu} = 1$ である. また, \mathbf{E} (および \mathbf{H}) に対する波動方程式は次のようになる.

$$\frac{\bar{\epsilon}\bar{\mu}}{c_0^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (2.A.14)$$

この波動方程式の解の一つである平面波は式 (2.1), (2.2) のように与えられる. ただし, $\tilde{n} = \sqrt{\bar{\epsilon}\bar{\mu}}$ である. なお, 液体の場合, 一般に $\bar{\mu} = 1$ と見なして良いので, $\tilde{n}^2 = \bar{\epsilon}$ である. 電荷も電流も存在しない均一媒体中を一方向に伝播する電磁波は, 発生源から遠く離れたところで, 式 (2.1) のように表現することができる. また, その場合, 式 (2.A.12) あるいは (2.A.13) より $\mathbf{E} \cdot \mathbf{H} = 0$ であり, その大きさ $|\mathbf{E}|$ と $|\mathbf{H}|$ との間に次の関係が成り立つ.

$$\sqrt{\bar{\mu}} |\mathbf{H}| = \sqrt{\bar{\epsilon}} |\mathbf{E}| \quad (2.A.15)$$

2.B 電磁波とその電場の強度

式 (2.A.1), (2.A.2) に基づけば, 媒体中の一様な静電場 \mathbf{E} と静磁場 \mathbf{H} の単位体積当りのエネルギーはそれぞれ $\frac{1}{2}\epsilon_0\bar{\epsilon}|\mathbf{E}|^2$, $\frac{1}{2}\mu_0\bar{\mu}|\mathbf{H}|^2$ と書ける. し

たがって、電場 \mathbf{E} と磁場 \mathbf{H} が共存するとき、その点におけるエネルギー密度 u は次のように与えられる。

$$u = \frac{1}{2}\epsilon_0\bar{\epsilon}|\mathbf{E}|^2 + \frac{1}{2}\mu_0\bar{\mu}|\mathbf{H}|^2 \quad (2.B.1)$$

u の時間微分は次のよう書ける。

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= \mathbf{E} \cdot \frac{\partial(\epsilon_0\bar{\epsilon}\mathbf{E})}{\partial t} + \mathbf{H} \cdot \frac{\partial(\mu_0\bar{\mu}\mathbf{H})}{\partial t} \\ &= \gamma[\mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{H}) - \mathbf{H} \cdot (\nabla \times \mathbf{E})] \\ &= -\nabla \cdot (\gamma\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \end{aligned} \quad (2.B.2)$$

ここで、1 行目から 2 行目へ書き直す際に、式 (2.A.6), (2.A.7) を用いた。したがって、閉曲面 S の内部の全エネルギー U の時間微分は次のように書ける。

$$\frac{\partial U}{\partial t} = - \int_S (\gamma\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \cdot d\mathbf{S} \quad (2.B.3)$$

この表現から、 $(\gamma\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \cdot d\mathbf{S}$ が面積素 $d\mathbf{S}$ を通って流れる単位時間辺りの電磁波のエネルギーを表すことが分かる。ベクトル $\gamma\mathbf{E} \times \mathbf{H}$ は、提唱者に因んで Poynting ベクトルと呼ばれる。Poynting ベクトルを \mathbf{P} で表すことにすると、 \mathbf{P} は CGS Gauss 単位系で次のように書かれる。

$$\mathbf{P} = \frac{c_0}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{H} \quad (2.B.4)$$

したがって、式 (2.1) で与えられるような平面波 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ の強度は 1 周期にわたる \mathbf{P} の強度 P の平均 \bar{P} で与えられ、それは電場強度 $I(t) \equiv |\mathbf{E}|^2$ の平均値 \bar{I} に比例する。

$$\bar{P} = \frac{c_0}{4\pi} \overline{|\mathbf{E} \times \mathbf{H}|} = \frac{c_0}{4\pi} \sqrt{\frac{\bar{\epsilon}}{\bar{\mu}}} \bar{I} \quad (2.B.5)$$

2.C Gauss 統計にしたがう散乱電場

n 個の複素確率変数 $\psi_j(t) = \bar{\psi}_j(t) + i\bar{\bar{\psi}}_j(t)$ ($j = 1, 2, \dots, n$) が Gauss 統計にしたがう場合、 $\boldsymbol{\psi}(t) = [\psi_1(t), \psi_2(t), \dots, \psi_n(t)]^T$ の確率分布関数 $P_n(\boldsymbol{\psi})$ は次のように書かれる。

$$P_n(\boldsymbol{\psi}) = \pi^{-n} (\det \mathbf{H}) \exp(-\boldsymbol{\psi}^\dagger \cdot \mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\psi}) \quad (2.C.1)$$

ここで, \mathbf{H} はある正値エルミート行列であり, \dagger は附随行列を表す. \mathbf{H} は適当なユニタリー変換 \mathbf{U} によって対角化できる.

$$\mathbf{U}^\dagger \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{U} = \mathbf{\Lambda} \equiv \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) \quad (2.C.2)$$

$\lambda_j > 0$ ($j = 1, 2, \dots, n$) である. $\phi(t) = [\phi_1(t), \phi_2(t), \dots, \phi_n(t)]^T$ を

$$\phi = \mathbf{U}^\dagger \cdot \psi \quad (2.C.3)$$

と定義すると, その分布関数 $P_n(\phi)$ は次のように書ける.

$$P_n(\phi) = \pi^{-n} (\det \mathbf{H}) \exp(-\phi^\dagger \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \phi) = \pi^{-n} (\det \mathbf{H}) \exp\left(-\sum_{j=1}^n \lambda_j |\phi_j|^2\right) \quad (2.C.4)$$

$P_n(\phi)$ を用いると, ϕ_j の 2 次モーメント $\langle \phi_j^* \phi_k \rangle$ は次のように計算される.

$$\langle \phi_j^* \phi_k \rangle = \delta_{jk} (\langle \bar{\phi}_j^2 \rangle + \langle \bar{\bar{\phi}}_j^2 \rangle) = \delta_{jk} \lambda_j^{-1} \quad (2.C.5)$$

したがって, ψ_j の 2 次モーメント $\langle \psi_j^* \psi_k \rangle$ は次のように計算される.

$$\begin{aligned} \langle \psi_j^* \psi_k \rangle &= \sum_{j', k'=1}^n U_{jj'}^* U_{kk'} \langle \phi_{j'}^* \phi_{k'} \rangle = \sum_{j'=1}^n U_{jj'}^* U_{kj'} \lambda_{j'}^{-1} \\ &= (\mathbf{U} \cdot \mathbf{\Lambda}^{-1} \cdot \mathbf{U}^\dagger)_{jk}^* = (\mathbf{H}^{-1})_{jk}^* = (\mathbf{H}^{-1})_{kj} \end{aligned} \quad (2.C.6)$$

ただし, 平均値の積分計算において,

$$\int d\psi_j = \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\psi}_j d\bar{\bar{\psi}}_j, \quad \int d\phi_j = \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\phi}_j d\bar{\bar{\phi}}_j \quad (2.C.7)$$

であり, \mathbf{U} がユニタリー行列であることより, 次の関係が成り立つ.

$$\int \prod_{j=1}^n d\psi_j = \int \prod_{j=1}^n d\phi_j \quad (2.C.8)$$

上の結果を用いて, 散乱電場 $\psi_1 [= E_s(0)]$, $\psi_2 [= E_s(t)]$ の結合確率分布関数 $P(\psi_1, \psi_2)$ を構成しモーメントの関係を導く. $\langle |\psi_1|^2 \rangle = \langle |\psi_2|^2 \rangle$

である二つの複素確率変数が Gauss 統計にしたがう場合, \mathbf{H} は次のように書かれる.

$$\begin{aligned}\mathbf{H} &= \frac{1}{\langle |\psi_2|^2 \rangle^2 - |\langle \psi_1^* \psi_2 \rangle|^2} \begin{pmatrix} \langle |\psi_2|^2 \rangle & -\langle \psi_1 \psi_2^* \rangle \\ -\langle \psi_1^* \psi_2 \rangle & \langle |\psi_2|^2 \rangle \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{\langle |\psi_2|^2 \rangle [1 - |g^{(1)}|^2]} \begin{pmatrix} 1 & -g^{(1)*} \\ -g^{(1)} & 1 \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (2.C.9)$$

ここで, $g^{(1)}(t)$ は式 (2.15) で定義される.

$$g^{(1)}(t) = \frac{\langle \psi_1^* \psi_2 \rangle}{\langle |\psi_2|^2 \rangle} = \frac{\langle E_s^*(0) E_s(t) \rangle}{\langle |E_s(t)|^2 \rangle}$$

また, $\det \mathbf{H}$ は次のように書ける.

$$\det \mathbf{H} = \langle |\psi_2|^2 \rangle^{-2} [1 - |g^{(1)}|^2]^{-1} \quad (2.C.10)$$

\mathbf{H} を対角化する \mathbf{U} と固有値 λ_1, λ_2 は次のように与えられる.

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{g^{(1)}}{\sqrt{2}|g^{(1)}|} & \frac{g^{(1)}}{\sqrt{2}|g^{(1)}|} \end{pmatrix} \quad (2.C.11)$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{\langle |\psi_2|^2 \rangle (1 - |g^{(1)}|)}, \quad \lambda_2 = \frac{1}{\langle |\psi_2|^2 \rangle (1 + |g^{(1)}|)} \quad (2.C.12)$$

したがって, $P(\psi_1, \psi_2) = P(\phi_1, \phi_2)$ は次のように書かれる.

$$\begin{aligned}P(\phi_1, \phi_2) &= (\pi |\psi_2|^2)^{-2} [1 - |g^{(1)}|^2]^{-1} \exp(-\boldsymbol{\phi}^\dagger \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \boldsymbol{\phi}) \\ &= (\pi |\psi_2|^2)^{-2} [1 - |g^{(1)}|^2]^{-1} \exp(-\lambda_1 |\phi_1|^2 - \lambda_2 |\phi_2|^2)\end{aligned}\quad (2.C.13)$$

モーメント $\langle |\psi_1|^2 |\psi_2|^2 \rangle$ を $\bar{\phi}_j, \bar{\bar{\phi}}_j$ ($j = 1, 2$) を用いて書くと以下のようになる.

$$\begin{aligned}\langle |\psi_1|^2 |\psi_2|^2 \rangle &= \frac{1}{4} \langle |\phi_1 + \phi_2|^2 |\phi_1 - \phi_2|^2 \rangle \\ &= \frac{1}{4} (\langle \bar{\phi}_1^4 \rangle + \langle \bar{\bar{\phi}}_1^4 \rangle + \langle \bar{\phi}_2^4 \rangle + \langle \bar{\bar{\phi}}_2^4 \rangle \\ &\quad + 2\langle \bar{\phi}_1^2 \bar{\bar{\phi}}_1^2 \rangle + 2\langle \bar{\phi}_2^2 \bar{\bar{\phi}}_2^2 \rangle - 2\langle \bar{\phi}_1^2 \bar{\phi}_2^2 \rangle - 2\langle \bar{\bar{\phi}}_1^2 \bar{\bar{\phi}}_2^2 \rangle \\ &\quad + 2\langle \bar{\phi}_2^2 \bar{\bar{\phi}}_2^2 \rangle + 2\langle \bar{\bar{\phi}}_1^2 \bar{\phi}_2^2 \rangle - 8\langle \bar{\phi}_1 \bar{\bar{\phi}}_1 \bar{\phi}_2 \bar{\bar{\phi}}_2 \rangle)\end{aligned}$$

上で導いた分布関数を用いて計算すると、 $\bar{\phi}_j$, $\bar{\bar{\phi}}_j$ の各種モーメントは以下のように評価される.

$$\langle \bar{\phi}_j^4 \rangle = \langle \bar{\bar{\phi}}_j^4 \rangle = \frac{3}{4} \lambda_j^{-2}, \quad \langle \bar{\phi}_j^2 \bar{\bar{\phi}}_j^2 \rangle = \frac{1}{4} \lambda_j^{-2} \quad (j = 1, 2)$$

$$\langle \bar{\phi}_1^2 \bar{\phi}_2^2 \rangle = \langle \bar{\phi}_1^2 \bar{\bar{\phi}}_2^2 \rangle = \langle \bar{\bar{\phi}}_1^2 \bar{\phi}_2^2 \rangle = \langle \bar{\bar{\phi}}_1^2 \bar{\bar{\phi}}_2^2 \rangle, \quad \langle \bar{\phi}_1 \bar{\bar{\phi}}_1 \bar{\phi}_2 \bar{\bar{\phi}}_2 \rangle = 0$$

したがって、 $\langle |\psi_1|^2 |\psi_2|^2 \rangle$ は次のように書かれる.

$$\langle |\psi_1|^2 |\psi_2|^2 \rangle = \frac{1}{2} (\lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2}) \quad (2.C.14)$$

また、式 (2.C.12) より、

$$\langle |\psi_2|^2 \rangle^2 + |\langle \psi_1^* \psi_2 \rangle|^2 = \frac{1}{2} (\lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2}) \quad (2.C.15)$$

であるから、関係式 (2.19) が成立する.

2.D Wiener-Khinchin の定理

時間 t ($0 \leq t \leq T$) の経過に伴い、ランダムに変動する複素変数 $\psi(t)$ の強度スペクトルを以下のように定義する. $\psi(t)$ の Fourier 展開を次のように書く.

$$\psi(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n e^{i\omega_n t} \quad (2.D.1)$$

角振動数 ω_n , 振幅 a_n はそれぞれ次のように定義される.

$$\omega_n = \frac{2\pi n}{T} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2.D.2)$$

$$a_n = \frac{1}{T} \int_0^T \psi(t) e^{-i\omega_n t} dt \quad (2.D.3)$$

角振動数 ω における単位角振動数当りの強度—強度スペクトル (スペクトル密度) $I(\omega)$ を次のように定義する.

$$I(\omega) \Delta\omega = \sum_{\substack{n \\ 0 \leq \omega_n - \omega < \Delta\omega}} \langle |a_n|^2 \rangle$$

$\omega \leq \omega_n < \omega + \Delta\omega$ の領域に含まれる振動成分の数は $T\Delta\omega/2\pi$ であり, $T \rightarrow \infty$ かつ $\Delta\omega \rightarrow 0$ の極限を考えると, $\langle |a_n|^2 \rangle$ は ω ($n = T\omega/2\pi$) の連続関数と見なせる. すなわち,

$$I(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T}{2\pi} \langle |a_n|^2 \rangle \quad (n = T\omega/2\pi) \quad (2.D.4)$$

式 (2.D.3) より, $\langle |a_n|^2 \rangle$ は次のように書かれる.

$$\langle |a_n|^2 \rangle = \frac{1}{T^2} \int_0^T dt_1 \int_0^T dt_2 e^{-i\omega_n(t_2-t_1)} \langle \psi^*(t_1) \psi(t_2) \rangle \quad (2.D.5)$$

$\langle \psi^*(t_1) \psi(t_2) \rangle$ が $t_2 - t_1$ のみの関数となる定常確率過程の場合,

$$\langle \psi^*(t_1) \psi(t_2) \rangle = \langle \psi^*(0) \psi(t_2 - t_1) \rangle \equiv C(t_2 - t_1) \quad (2.D.6)$$

で定義される $\psi(t)$ の時間相関関数 $C(t)$ を用いて $\langle |a_n|^2 \rangle$ は次のように書ける^{††}.

$$\langle |a_n|^2 \rangle = \frac{1}{T} \int_{-T}^T C(t) e^{-i\omega_n t} dt - \frac{1}{T^2} \int_0^T \text{Re}[C(t) e^{-i\omega_n t}] dt \quad (2.D.7)$$

$T \rightarrow \infty$ の極限において二つの積分が有限な値に収束するならば, 式 (2.D.7) を式 (2.D.4) に代入して, 次の結果を得る.

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.D.8)$$

参考文献

1. 牟田泰三, 「電磁力学」(岩波講座 現代の物理学 第2巻) 6章, 岩波書店 (1992).

^{††}
$$\begin{aligned} \int_0^T dt_1 \int_0^T dt_2 f(t_2 - t_1) &= \int_0^T dt_1 \left(\int_0^{t_1} dt_2 + \int_{t_1}^T dt_2 \right) f(t_2 - t_1) \\ &= \int_0^T dt_1 \left(\int_{-t_1}^0 dt + \int_0^{T-t_1} dt \right) f(t) = \int_0^T (T-t) [f(-t) + f(t)] dt \\ &= T \int_{-T}^T f(t) dt - \int_0^T t [f(t) + f(-t)] dt \end{aligned}$$

3章 高分子鎖モデルとその統計

Θ 状態における高分子の固さと局所形態を記述しうる高分子鎖モデルとして、自由回転鎖、みみず鎖、らせんみみず鎖を紹介し、その理論結果の概略を示す。

3.1 自由回転鎖

自由連結鎖に「結合角一定」の拘束を入れた高分子鎖モデルを自由回転鎖 (freely-rotating chain) と呼ぶ。拘束の導入により、モデルの結合ベクトルは実在の化学結合により近いものと考えることができる。

i 番目と $i+1$ 番目の結合の間の結合角の補角を θ_i ($i = 1, 2, \dots, n-1$) で表す。 i に依らず $\theta_i = \theta$ であるような自由回転鎖の $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$ ($i < j$) は次のように与えられる。

$$\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle = l^2 (\cos \theta)^{j-i} \quad (3.1)$$

これを式 (0.2) に代入すると、 $\langle R^2 \rangle$ は次のようになる。

$$\langle R^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} - 2l^2 \cos \theta \frac{1 - (\cos \theta)^n}{(1 - \cos \theta)^2} \quad (3.2)$$

さらに、この結果を式 (0.4) に代入すると、 $\langle S^2 \rangle$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle S^2 \rangle = & \frac{nl^2}{6} \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} + \frac{l^2}{6} \frac{1 - 6 \cos \theta - \cos^2 \theta}{(1 - \cos \theta)^2} \\ & + \frac{l^2}{6(n+1)} \frac{-1 + 7 \cos \theta + 7 \cos^2 \theta - \cos^3 \theta}{(1 - \cos \theta)^3} \\ & - \frac{2l^2 \cos^2 \theta}{(n+1)^2} \frac{1 - (\cos \theta)^{n+1}}{(1 - \cos \theta)^4} \end{aligned} \quad (3.3)$$

$n \gg 1$ の場合, $\langle R^2 \rangle$ と $\langle S^2 \rangle$ はそれぞれ次のようになる.

$$\langle R^2 \rangle = Cnl^2, \quad \langle S^2 \rangle = \frac{1}{6}Cnl^2 = \frac{1}{6}\langle R^2 \rangle \quad (3.4)$$

ここで, C は次のように与えられる定数である.

$$C = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad (3.5)$$

結合角が正四面体角 ($\theta = 180^\circ - 109^\circ 28'$) のとき $C = 2$ となり, 自由連結鎖に比べ, $\langle R^2 \rangle$ も $\langle S^2 \rangle$ も 2 倍になる. n が小さいとき, C は n に依存し, 依存の仕方は $\langle R^2 \rangle$ と $\langle S^2 \rangle$ で異なるが, 式 (3.4) の関係が成り立つような n の大きい領域では, 結合長が $\sqrt{C}l$ の自由連結鎖と区別がつかない. またその場合, \mathbf{R} の分布関数も結合長が $\sqrt{C}l$ のガウス鎖と同じになる.

実在により忠実なモデルとして, 結合まわりの内部回転に制限を付け加えた独立回転鎖や, さらに隣り合う内部回転角の間の相関を考慮した連成回転鎖, また連成回転鎖において特定の内部回転角のみをとると仮定した回転異性体 [rotational isomeric state (RIS)] モデル^{1,2} がある. 現在では, 電子計算機の性能の向上により, $\langle R^2 \rangle$ や $\langle S^2 \rangle$ などを理論的に評価するだけであれば, それらのモデルより格段に実在に近いモデルを用いることができる. しかし, 前章で注意したように, 近接相互作用を考慮しただけでは実在の高分子を再現することはできない.

RIS モデルの $\langle R^2 \rangle$ を n の関数として表すときに, 次のように定義される特性比 (characteristic ratio) C_n が用いられる.

$$C_n = \langle R^2 \rangle / nl^2 \quad (3.6)$$

自由回転鎖の場合と同様, $n \rightarrow \infty$ のとき, C_n は n に依らないある一定値 C_∞ に収斂し, そのとき $\langle S^2 \rangle = \langle R^2 \rangle / 6 = C_\infty nl^2 / 6$ となる. C_∞ は, 広がり自由連結鎖に比べてどの程度大きくなっているかを表す指標として用いられる. 上の結果より, 結合角が正四面体角である自由回転鎖の C_∞ は 2 である. なお, C_∞ は高分子鎖の固さを表す指標としても用いられてきたが, それは誤りである. 図 1.1 に示した四つの高分子は, 何れも骨格が C-C 単結合からなり, $l = 1.53 \text{ \AA}$ であるので, $x_w \rightarrow \infty$ の極限における $\langle S^2 \rangle / x_w$ の値は C_∞ に比例する. したがって, 高分子鎖の固さが C_∞ に比例する

ならば、固さの序列は $i\text{-PMMA} > a\text{-PS} \simeq a\text{-P}\alpha\text{MS} > a\text{-PMMA}$ のはずだが、後で述べるように、実際は $a\text{-PMMA} > a\text{-P}\alpha\text{MS} > i\text{-PMMA} > a\text{-PS}$ である。

3.2 みみず鎖

M の大きな屈曲性高分子の全体的な広がりや形態はガウス鎖で表すことができるが、その場合でも局所的な形態には鎖の固さの影響が残る。小角 X 線散乱は、光散乱に比べて波長の短い電磁波の散乱であるので、そのような局所形態が散乱データに反映する。屈曲性高分子のそのようなデータの挙動を説明するために Kratky と Porod³ が提案したのが「みみず鎖」(wormlike chain) である。提案者の頭文字を取って KP 鎖 (KP chain) とも呼ばれる。屈曲性高分子において、鎖の固さが問題となる長さのスケールになると、同時に局所形態も問題となるので、KP 鎖では実在の屈曲性高分子の小角 X 線散乱データを説明できない。しかし、DNA などの半屈曲性高分子の全体的な形態を問題とする場合に有効なモデルとして、多くの研究が行われてきた。

Kratky と Porod は自由回転鎖の連続極限として KP 鎖を定義した。その後、曲げの弾性エネルギーを持つ弾性ワイヤー統計モデルと等価であることが示された⁴。二つの定義において、鎖の固さを表すパラメータとして、それぞれ持続長 (persistence length) q と剛直性パラメータ (stiffness parameter) λ^{-1} が用いられる。ともに長さの次元を持つ二つのパラメータの間には $\lambda^{-1} = 2q$ の関係がある。

3.2.1 モデルの定義

定義 1：自由回転鎖の連続極限

1 番目の結合 \mathbf{l}_1 の方向の単位ベクトルを \mathbf{u}_0 ($= \mathbf{l}_1/l$) とする。 \mathbf{l}_1 の方向への \mathbf{R} の射影のアンサンブル平均は $\langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{u}_0 \rangle$ と書け、自由回転鎖の場

合, 次のようになる.

$$\langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{u}_0 \rangle = l^{-1} \sum_{i=1}^n \langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_i \rangle = l \frac{1 - (\cos \theta)^n}{1 - \cos \theta} \quad (3.7)$$

持続長 q を $n \rightarrow \infty$ の極限における $\langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{u}_0 \rangle$ の極限值として定義する.

$$q \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{u}_0 \rangle = \frac{l}{1 - \cos \theta} \quad (3.8)$$

q は, 高分子鎖が最初の結合方向に平均的にどれだけ伸びる (持続する) かの目安になり, 自由回転鎖に限らず, すべての高分子鎖モデルに対して定義できる. 例えば, 自由連結鎖の場合, $q = l$ である. また, KP 鎖のような連続鎖の場合も, \mathbf{u}_0 を鎖の始点における単位接線ベクトルとすれば, 同様に q を定義することができる.

自由回転鎖の全鎖長 $L = nl$ と上のように定義された q を一定に保ったまま $n \rightarrow \infty$ ($l \rightarrow 0$) とした連続極限を考える. この連続極限において同時に $\theta \rightarrow 0$ であることに留意し, 式 (3.8) から導かれる関係 $\cos \theta = 1 - L/nq$ を用いると, $(\cos \theta)^n$ は次のように有限の値に収束する.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\cos \theta)^n = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{L}{nq} \right)^n = e^{-L/q} \quad (3.9)$$

式 (3.2), (3.3) において, $(\cos \theta)^n$ を $e^{-L/q}$ で置換え, 式 (3.8) と $L = nl$ の関係を用いると, KP 鎖の $\langle R^2 \rangle$ と $\langle S^2 \rangle$ はそれぞれ次のようになる.

$$\langle R^2 \rangle = 2qL - 2q^2(1 - e^{-L/q}) \quad (3.10)$$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{qL}{3} - q^2 + \frac{2q^3}{L} - \frac{2q^4}{L^2}(1 - e^{-L/q}) \quad (3.11)$$

定義 2: 弾性ワイヤー統計モデル

全長が L の 2 階微分可能な空間曲線を考える. 曲線の一端から曲線に沿った長さ s ($0 \leq s \leq L$) の点の位置ベクトルを $\mathbf{r}(s)$ とすると, 点 s における単位接線ベクトル $\mathbf{u}(s)$ は次のように書かれる.

$$\mathbf{u}(s) = \frac{d\mathbf{r}(s)}{ds} \quad (3.12)$$

この空間曲線の \mathbf{R} は $\mathbf{u}(s)$ を用いて次のように書かれる.

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}(L) - \mathbf{r}(0) = \int_0^L \mathbf{u}(s) ds \quad (3.13)$$

したがって, 式 (0.2) と (0.4) に対応して, 連続鎖の $\langle R^2 \rangle$ と $\langle S^2 \rangle$ は $\mathbf{u}(s)$ を用いてそれぞれ次のように書かれる.

$$\langle R^2(L) \rangle = 2 \int_0^L (L-s) \langle \mathbf{u}(s) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle ds \quad (3.14)$$

$$\langle S^2(L) \rangle = \frac{1}{L^2} \int_0^L (L-s) \langle R^2(s) \rangle ds \quad (3.15)$$

点 s における曲線の単位長さ当りの弾性エネルギー $U(s)$ が普通の弾性体と同じように書かれるとする.

$$U(s) = \frac{\alpha}{2} \left| \frac{d\mathbf{u}(s)}{ds} \right|^2 \quad (3.16)$$

ここで, α は曲げの弾性定数である. 曲線全体がある形態をとったときの全弾性エネルギー E は次のように与えられる.

$$E = \int_0^L U(s) ds \quad (3.17)$$

このような弾性エネルギーを持った空間曲線 — 弾性ワイヤーを絶対温度 T の熱浴に入れ, 曲線がある特定の形態をとる確率が Boltzmann 分布にしたがうと考えたものが弾性ワイヤー統計モデルである.

以上のように定義された弾性ワイヤー統計モデルの場合, $\mathbf{u}(0) = \mathbf{u}_0$ のときの $\mathbf{u}(L)$ の条件付き分布関数 $G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L)$ は次の微分方程式を満たす (附録 3.A).

$$\left(\frac{\partial}{\partial L} - \lambda \nabla_{\mathbf{u}}^2 \right) G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) = \delta(L) \delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_0) \quad (3.18)$$

ここで,

$$\lambda = \frac{k_B T}{2\alpha} \quad (3.19)$$

である. また, $\nabla_{\mathbf{u}}^2$ は $\mathbf{u}(L)$ の関数に作用する Laplace 演算子の極座標表示 $[\mathbf{u}(L) = (1, \theta, \phi)]$ であり, 次のように与えられる.

$$\nabla_{\mathbf{u}}^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (3.20)$$

L を時間に読み換えると, 式 (3.18) は, 拡散係数が λ である Brown 粒子の単位球面上での拡散方程式である.

式 (3.18) の解は次のように書かれる (附録 2.A).

$$G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) = \sum_{l=0}^{\infty} e^{-\lambda l(l+1)L} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\theta, \phi) Y_l^{m*}(\theta_0, \phi_0). \quad (3.21)$$

ここで, $Y_l^m(\theta, \phi)$ は球面調和関数であり, $\mathbf{u}_0 = (1, \theta_0, \phi_0)$ である. この結果を用いると, $\langle \mathbf{u}(L) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle$ は次のように書ける.

$$\langle \mathbf{u}(L) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle = \frac{1}{4\pi} \int G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) (\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}_0) d\mathbf{u} d\mathbf{u}_0 = e^{-2\lambda L} \quad (3.22)$$

この結果を式 (3.14), (3.15) に代入すると, $\langle R^2 \rangle$ と $\langle S^2 \rangle$ はそれぞれ次のように得られる.

$$\langle R^2 \rangle = \frac{L}{\lambda} - \frac{1}{2\lambda^2} (1 - e^{-2\lambda L}) \quad (3.23)$$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{L}{6\lambda} - \frac{1}{4\lambda^2} + \frac{1}{4\lambda^3 L} - \frac{1}{8\lambda^4 L^2} (1 - e^{-2\lambda L}) \quad (3.24)$$

式 (3.10), (3.11) と上の結果の比較から, λ と q の間に次の関係が成り立つことが分かる.

$$\lambda^{-1} = 2q \quad (3.25)$$

長さの次元を持つパラメタ λ^{-1} は剛直性パラメタと呼ばれ, 鎖の固さ (単位接線ベクトルの終点の拡散し難さ) を表す.

L と λ^{-1} の比 λL を還元鎖長 (reduced contour length) と呼ぶ. $\lambda L \rightarrow 0$ の極限 (棒) における $\langle R^2 \rangle$ と $\langle S^2 \rangle$ はそれぞれ次のように書かれる.

$$\lim_{\lambda L \rightarrow 0} \langle R^2 \rangle = L^2 \quad (3.26)$$

$$\lim_{\lambda L \rightarrow 0} \langle S^2 \rangle = \frac{L^2}{12} \quad (3.27)$$

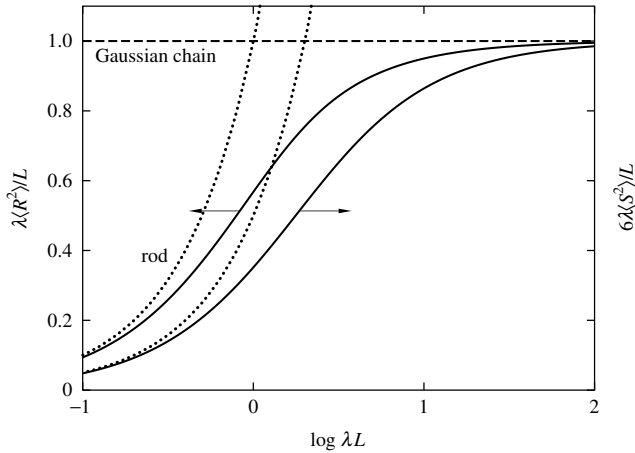


図 3.1 みみず鎖の $\langle R^2 \rangle$ と $\langle S^2 \rangle$.

一方, $\lambda L \rightarrow \infty$ の極限 (ガウス鎖) では次のように書かれる.

$$\lim_{\lambda L \rightarrow \infty} \langle R^2 \rangle = \frac{L}{\lambda} \quad (3.28)$$

$$\lim_{\lambda L \rightarrow \infty} \langle S^2 \rangle = \frac{L}{6\lambda} \quad (3.29)$$

図 3.1 に $\lambda \langle R^2 \rangle / L$ と $6\lambda \langle S^2 \rangle / L$ の λL に対する片対数プロットを示す. $\lambda \langle R^2 \rangle / L$ も $\lambda \langle S^2 \rangle / L$ も λL の増加に伴い単調に増大し, 棒からガウス鎖へと連続的に移行する. λL が小さくなると鎖は全体として固くなり真直ぐ伸びた棒の形態をとり, 逆に λL が大きくなると鎖は全体として屈曲したランダムコイルの形態をとる.

3.2.2 分布関数

$\langle R^2 \rangle$ や $\langle S^2 \rangle$ 以外の平均量が必要な場合, 個々の平均量に応じて計算法を考案してもよいが, 統一的な取り扱いには, 分布関数が分かっていると便利である. ガウス鎖の場合, 構成要素間の距離のみが問題となる. KP 鎖の場合は, 構成要素間の距離に加え, 構成要素の向きを問題とできる. 種々の平均量の計算に用いられる基本的な分布関数は, 鎖の始点における

単位接線ベクトルが \mathbf{u}_0 であるときの \mathbf{R} と \mathbf{u} の分布を与える条件付き分布関数 $G(\mathbf{R}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L)$ である. 分布関数としては, $G(\mathbf{R}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L)$ を \mathbf{u} について積分した $G(\mathbf{R}|\mathbf{u}_0; L)$, さらに $G(\mathbf{R}|\mathbf{u}_0; L)$ を \mathbf{u}_0 について平均した $G(\mathbf{R}; L)$ が用いられる.

$$G(\mathbf{R}|\mathbf{u}_0; L) = \int G(\mathbf{R}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) d\mathbf{u} \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} G(\mathbf{R}; L) &= \frac{1}{4\pi} \int G(\mathbf{R}|\mathbf{u}_0; L) d\mathbf{u}_0 \\ &= \frac{1}{4\pi} \int \int G(\mathbf{R}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) d\mathbf{u} d\mathbf{u}_0 \end{aligned} \quad (3.31)$$

また, 必要に応じて, これらの分布関数を \mathbf{R} について Fourier 変換 ($\mathbf{R} \mapsto \mathbf{k}$) した特性関数 (characteristic function) I が用いられることもある.

$$I(\mathbf{k}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} G(\mathbf{R}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) d\mathbf{R} \quad (3.32)$$

$$I(\mathbf{k}|\mathbf{u}_0; L) = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} G(\mathbf{R}|\mathbf{u}_0; L) d\mathbf{R} \quad (3.33)$$

$$I(\mathbf{k}; L) = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} G(\mathbf{R}; L) d\mathbf{R} \quad (3.34)$$

分布関数ならびに特性関数は λL に関する閉じた形で書き下せないので, λL の領域に応じた適切な近似分布関数が用いられる.

$G(\mathbf{R}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L)$ は次の微分方程式を満たす (附録 3.B).

$$\left(\frac{\partial}{\partial L} - \lambda \nabla_{\mathbf{u}}^2 + \mathbf{u} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \right) G(\mathbf{R}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) = \delta(L) \delta(\mathbf{R}) \delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_0) \quad (3.35)$$

L を時間, \mathbf{u} を速度, \mathbf{R} を位置に読み換えると, 式 (3.35) は Brown 粒子に対する Fokker-Planck 方程式である. KP 鎖に関する全ての情報は式 (3.35) に含まれており, それから全ての理論結果が導かれる.

$\lambda L \gg 1$ のとき, $G(\mathbf{R}; L)$ は次のように与えられる (附録 3.B).

$$G(\mathbf{R}; L) = \left(\frac{3}{2\pi L} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2L}\right) \left[1 - \frac{5}{8L} + \frac{2R^2}{L^2} \right]$$

$$\left[-\frac{33R^4}{40L^3} - \frac{79}{640L^2} - \frac{329R^2}{240L^3} + \frac{6799R^4}{1600L^4} - \frac{3441R^6}{1400L^5} + \frac{1089R^8}{3200L^6} + \mathcal{O}(L^{-3}) \right] \quad (3.36)$$

このように、ガウス鎖極限からのずれを L^{-1} の展開形で書いた近似を **Daniels 近似** (Daniels approximation) と呼ぶ。

一方、 $\lambda L \ll 1$ のときには、棒からの揺らぎ (ϵ) の低次モーメントを基にいろいろな平均量を評価する **ϵ 法**^{5,6} (ϵ method) が用いられる。また、中間領域の λL の場合は、低次モーメントを再現するように構成された適当な重み関数を構成する **重み関数法**^{5,6} (weighting function method) が用いられる。何れの方法においても、KP 鎖の低次モーメントが必要となるが、式 (3.35) に基づいて計算することができる (附録 3.B)。

3.3 らせんみみず鎖

図 3.1 に示したように、KP 鎖の $\langle S^2 \rangle / L$ は L の増加とともに単調に増加する。したがって、図 1.1 に示した a-PaMS や a-PMMA の実験データのように $\langle S^2 \rangle / L$ が極大を示すような挙動は説明できない。実在の屈曲性高分子には、真直ぐ伸びた棒で局所形態を記述できないものがある。そのような高分子の局所形態を記述できる連続モデルとして「らせんみみず鎖」[helical wormlike (HW) chain] がある⁵。

3.3.1 モデルの定義

全弾性エネルギーが最小値 0 のときの形態が半径 ρ 、ピッチ h の完全らせんになるような、曲げと振れの弾性エネルギーを持つ弾性ワイヤーを考える。このらせんを特性らせん (characteristic helix) と呼ぶ (図 3.2)。特性らせんの形状は微分幾何学的曲率 κ_0 および振率 τ_0 で規定される。 ρ 、 h と κ_0 、 τ_0 の間には次の関係がある。

$$\begin{aligned} \rho &= \kappa_0 / (\kappa_0^2 + \tau_0^2) \\ h &= 2\pi\tau_0 / (\kappa_0^2 + \tau_0^2) \end{aligned} \quad (3.37)$$

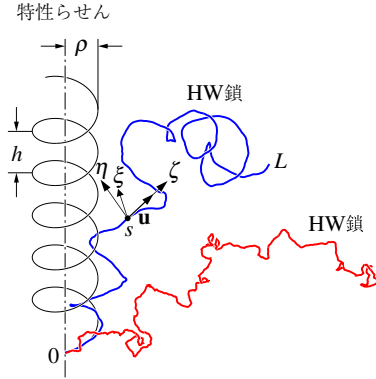


図 3.2 らせんみみず鎖と特性らせん.

曲げと捩れの力定数を α と β とする. 連続弾性体の場合, Poisson 比 $\sigma = \alpha/\beta - 1$ は $0 \leq \sigma \leq 1/2$ の範囲の値をとるが, 今の場合, 分子レベルのモデルなので, 特にそのような制限はない. 曲げの弾性エネルギーのみを持つ KP 鎖の場合, 単位接線ベクトルの変化量 (微分) で全弾性エネルギーが記述できた. 捩れも考慮した HW 鎖の場合, 曲線上の各点に付与した局所直角座標系の変化量で全弾性エネルギーを記述する.

図 3.2 に示すように, 曲線的一端から曲線に沿った長さが s ($0 \leq s \leq L$) の点に局所直角座標系 (ξ, η, ζ) を付与する. ただし, ζ 軸の単位ベクトル $\mathbf{e}_\zeta(s)$ をその点における単位接線ベクトル $\mathbf{u}(s)$ に等しくとる [$\mathbf{e}_\zeta(s) = \mathbf{u}(s)$]. 点 s から鎖に沿って Δs 進んだとき, 座標系 (ξ, η, ζ) を $\Delta \bar{\Omega} = (\Delta \bar{\Omega}_\xi, \Delta \bar{\Omega}_\eta, \Delta \bar{\Omega}_\zeta)$ だけ無限小回転すると $s + \Delta s$ における座標系 (ξ', η', ζ') に一致するとする.

$$\mathbf{e}_{\mu'} = \mathbf{e}_\mu + \Delta \bar{\Omega} \times \mathbf{e}_\mu \quad (\mu = \xi, \eta, \zeta) \quad (3.38)$$

これを行列の形で書くと次のようになる.

$$\begin{pmatrix} \mathbf{e}_{\xi'} \\ \mathbf{e}_{\eta'} \\ \mathbf{e}_{\zeta'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \Delta \bar{\Omega}_\zeta & -\Delta \bar{\Omega}_\eta \\ -\Delta \bar{\Omega}_\zeta & 1 & \Delta \bar{\Omega}_\xi \\ \Delta \bar{\Omega}_\eta & -\Delta \bar{\Omega}_\xi & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_\xi \\ \mathbf{e}_\eta \\ \mathbf{e}_\zeta \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

弾性ワイヤーの変形状態は次式で定義される「角速度」ベクトル $\boldsymbol{\omega} =$

$(\omega_\xi, \omega_\eta, \omega_\zeta)$ で記述できる.

$$\omega = \lim_{\Delta s \rightarrow 0} \frac{\Delta \bar{\Omega}}{\Delta s} \quad (3.40)$$

単位長さ当りの弾性エネルギー U は ω を用いて次のように書かれる.

$$U = \frac{1}{2} \alpha [\omega_\xi^2 + (\omega_\eta - \kappa_0)^2] + \frac{1}{2} \beta (\omega_\zeta - \tau_0)^2 \quad (3.41)$$

このような弾性ワイヤーを絶対温度 T の熱浴の中に置いた統計モデルが HW 鎖である. HW 鎖は熱運動により特性らせんが崩れた様々な形態をとる. 力定数が大きいかあるいは温度が低いとき (図 3.2, 上の曲線) には部分的にらせん形態を保持しているが, 力定数が小さくなるかあるいは温度が高くなる (図 3.2, 下の曲線) とガウス鎖のようになる.

KP 鎖の場合, 単位接線ベクトル \mathbf{u} の条件付き分布関数 $G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L)$ を考えた. HW 鎖の場合, 鎖に付与された局所直角座標系の外部直角座標系に対する配向を表す Euler 角 $\Omega = (\theta, \phi, \psi)$ の条件付き分布関数 $G(\Omega|\Omega_0; L)$ を考える. Ω_0 は HW 鎖の始点に付与された座標系の配向を表す Euler 角である.

$G(\Omega|\Omega_0; L)$ は次の微分方程式を満たす (附録 3.C).

$$\left(\frac{\partial}{\partial L} + \mathcal{A} \right) G(\Omega|\Omega_0; t) = \delta(L) \delta(\Omega - \Omega_0) \quad (3.42)$$

演算子 \mathcal{A} は次式で定義される.

$$\mathcal{A} = \kappa_0 L_\eta + \tau_0 L_\zeta - \lambda \sigma L_\zeta^2 - \lambda \mathbf{L}^2 \quad (3.43)$$

ここで, $\mathbf{L} = (L_\xi, L_\eta, L_\zeta)$ は次のように定義される角運動量演算子であり, Ω の関数に作用する.

$$\begin{aligned} L_\xi &= \sin \psi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \psi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot \theta \cos \psi \frac{\partial}{\partial \psi} \\ L_\eta &= \cos \psi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \psi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} - \cot \theta \sin \psi \frac{\partial}{\partial \psi} \\ L_\zeta &= \frac{\partial}{\partial \psi} \end{aligned} \quad (3.44)$$

屈曲性高分子を対象とする場合, 簡単のために $\sigma = 0$ としてよい. その場合, 式 (3.42) の解は次のように書かれる (附録 2.C).

$$G(\Omega|\Omega_0; L) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{j=-l}^l \sum_{j'=-l}^l g_l^{jj'}(L) \mathcal{D}_l^{mj}(\Omega) \mathcal{D}_l^{mj'*}(\Omega_0) \quad (3.45)$$

ここで, $\mathcal{D}_l^{mj}(\Omega)$ は規格化された Wigner 関数であり, $g_l^{jj'}(L)$ は次式で与えられる.

$$g_l^{jj'}(L) = \frac{8\pi^2}{2l+1} \sum_{k=-l}^l \exp\{-[l(l+1) + ik\nu]\lambda L\} \mathcal{D}_l^{jk}(\Omega_\alpha) \mathcal{D}_l^{j'k*}(\Omega_\alpha) \quad (3.46)$$

$\nu = [(\lambda^{-1}\kappa_0)^2 + (\lambda^{-1}\tau_0)^2]^{1/2}$, $\Omega_\alpha = (\alpha, -\pi/2, \pi/2)$ である. ただし, $\alpha = \tan^{-1}(\kappa_0/\tau_0)$ ($-\pi \leq \alpha \leq 0$) である.

式 (3.45) の結果を用いると $\langle \mathbf{u}(L) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle$ は次のように書ける.

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{u}(L) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle &= g_1^{00}(L) \\ &= \frac{8\pi^2}{3} \sum_{k=-1}^1 \exp[-(2 + ik\nu)\lambda L] \mathcal{D}_1^{0k}(\Omega_\alpha) \mathcal{D}_1^{0k*}(\Omega_\alpha) \end{aligned} \quad (3.47)$$

この結果を L について積分すると $\langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{u}_0 \rangle$ が, また式 (3.14) と (3.15) に代入するとそれぞれ $\langle R^2 \rangle$ と $\langle S^2 \rangle$ が得られる.

$$\langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{u}_0 \rangle = \frac{c_\infty}{2\lambda} - \frac{e^{-2\lambda L}}{\nu^2} \left\{ \frac{\tau_0^2}{2} + \frac{\kappa_0^2}{r^2} [2 \cos(\nu\lambda L) - \nu \sin(\nu\lambda L)] \right\} \quad (3.48)$$

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= \frac{c_\infty L}{\lambda} - \frac{\tau_0^2}{2\lambda^4 \nu^2} - \frac{2\kappa_0^2(4 - \nu^2)}{\lambda^4 \nu^2 r^4} \\ &\quad + \frac{e^{-2\lambda L}}{\lambda^4 \nu^2} \left\{ \frac{\tau_0^2}{2} + \frac{2\kappa_0^2}{r^4} [(4 - \nu^2) \cos(\nu\lambda L) - 4\nu \sin(\nu\lambda L)] \right\} \end{aligned} \quad (3.49)$$

$$\begin{aligned} \langle S^2 \rangle &= \frac{\tau_0^2}{\lambda^2 \nu^2} \langle S^2 \rangle_{\text{KP}} + \frac{\kappa_0^2(4 - \nu^2)}{\lambda^4 \nu^2 r^2} \left[\frac{r\lambda L}{3} \cos \varphi - \cos(2\varphi) + \frac{2}{r\lambda L} \cos(3\varphi) \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{r^2 \lambda^2 L^2} \cos(4\varphi) + \frac{2e^{-2\lambda L}}{r^2 \lambda^2 L^2} \cos(\nu\lambda L + 4\varphi) \right] \end{aligned} \quad (3.50)$$

ここで, $\langle S^2 \rangle_{\text{KP}}$ は式 (3.24) で与えられた KP 鎖の $\langle S^2 \rangle$ であり, c_∞ , r , φ はそれぞれ次のように定義される.

$$c_\infty = \frac{4 + (\lambda^{-1}\tau_0)^2}{4 + (\lambda^{-1}\kappa_0)^2 + (\lambda^{-1}\tau_0)^2} \quad (3.51)$$

$$r = (4 + \nu^2)^{1/2} \quad (3.52)$$

$$\varphi = \cos^{-1}(2/r) \quad (3.53)$$

$\lambda L \rightarrow \infty$ の極限 (ガウス鎖) における $\langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{u}_0 \rangle$ と $\langle R^2 \rangle$, $\langle S^2 \rangle$ はそれぞれ次のようになる.

$$\langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{u}_0 \rangle = \frac{c_\infty}{2\lambda} \quad (3.54)$$

$$\langle R^2 \rangle = \frac{c_\infty L}{\lambda} \quad (3.55)$$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{c_\infty L}{6\lambda} \quad (3.56)$$

式 (3.54) より, HW 鎖の場合, 持続長 q と λ^{-1} の間に次の関係が成り立つ.

$$2q = c_\infty \lambda^{-1} \leq \lambda^{-1} \quad (3.57)$$

したがって, q は一般には高分子鎖の固さの目安にならないことが分かる.

3.3.2 分布関数

HW 鎖の始点における配向を表す Euler 角が Ω_0 のとき \mathbf{R} と Ω の分布を与える条件付き分布関数 $G(\mathbf{R}, \Omega | \Omega_0; L)$ は次の微分方程式を満たす (附録 2.D).

$$\left(\frac{\partial}{\partial L} + \mathcal{A} + \mathbf{u} \cdot \nabla_R \right) G(\mathbf{R}, \Omega | \Omega_0; L) = \delta(L) \delta(\mathbf{R}) \delta(\Omega - \Omega_0) \quad (3.58)$$

KP 鎖の場合と同様, この微分方程式からいろいろな低次モーメントや近似分布関数を導くことができるが, その結果については省略する.

3.A 条件付き分布関数 (KP)

最初に、条件付き分布関数 $G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L)$ の形式的な表示を導く。全鎖長 L の KP 鎖を長さ ϵ の N 個の微小部分に等分割する ($N = L/\epsilon$)。この分割鎖の全弾性エネルギー E_N を用いて Boltzmann 因子 $\exp(-E_N/k_B T)$ を書き、 $N \rightarrow \infty$ の極限をとる。表示はそれに続く展開に不要だが、統計モデルとしての定義とパラメタ λ の意味が明確になる。

$\mathbf{u}_i = \mathbf{u}(i\epsilon)$ ($i = 0, 1, 2, \dots, N$) とすると、 E_N は次のように書かれる。

$$E_N = \frac{\alpha}{2} \sum_{i=1}^N \epsilon \left| \frac{\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_{i-1}}{\epsilon} \right|^2 \quad (3.A.1)$$

KP 鎖の全弾性エネルギー E と E_N の間には次の関係がある。

$$\lim_{N \rightarrow \infty} E_N = E \quad (3.A.2)$$

\mathbf{u}_0 と $\mathbf{u}_N (= \mathbf{u})$ を固定し、残る $N-1$ 個の \mathbf{u}_i が与えられたときの Boltzmann 因子を可能な全ての \mathbf{u}_i について足し合わせ、規格化したものが分割鎖の条件付き分布関数 $G_N(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L)$ である。

$$G_N(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) = C_N \int \exp\left(-\frac{1}{4\lambda\epsilon} \sum_{i=1}^N |\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_{i-1}|^2\right) \prod_{i=1}^{N-1} d\mathbf{u}_i \quad (3.A.3)$$

ここで、 λ の定義式 (3.19) を用いた。また、 C_N は規格化定数である。

$$\int G_N(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) d\mathbf{u} = 1 \quad (3.A.4)$$

G と G_N の間には次の関係がある。

$$\lim_{N \rightarrow \infty} G_N = G \quad (3.A.5)$$

$(4\lambda\epsilon)^{-1} \gg 1$ であるから、式 (3.A.3) の積分に寄与するのは $\Delta\mathbf{u} = \mathbf{u}_i - \mathbf{u}_{i-1}$ の絶対値が小さい場合のみであることと、 $|\mathbf{u}_i| = |\mathbf{u}_{i-1}| = 1$ であることを考慮すれば、 \mathbf{u}_{i-1} を z 軸とするような直角座標系を選べば、 $\Delta\mathbf{u}$ は次のように書ける。

$$\Delta\mathbf{u}' = (\Delta u'_x, \Delta u'_y, 0)$$

ただし, $\Delta \mathbf{u}'$ に付けた' は, そのように選んだ座標系の成分 $(\Delta u'_x, \Delta u'_y, 0)$ で $\Delta \mathbf{u}$ を表したことを明示するためのものである. 式 (3.A.3) に含まれる個々の積分は次のように書ける.

$$\begin{aligned} & \int \exp\left(-\frac{|\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_{i-1}|^2}{4\lambda\epsilon}\right) d\mathbf{u}_i \\ &= \int \exp\left[-\frac{(\Delta u'_x)^2 + (\Delta u'_y)^2}{4\lambda\epsilon}\right] d(\Delta u'_x) d(\Delta u'_y) = 4\pi\lambda\epsilon \quad (3.A.6) \end{aligned}$$

式 (3.A.4) に式 (3.A.3) を代入し, 式 (3.A.6) を用いて $\mathbf{u}_N, \mathbf{u}_{N-1}, \dots, \mathbf{u}_1$ の順に積分し, C_N に対する次の表記を得る.

$$C_N = (4\pi\lambda\epsilon)^{-N} \quad (3.A.7)$$

式 (3.A.5) に式 (3.A.3), (3.A.7) を代入して次の結果を得る.

$$G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) = \int_{\mathbf{u}(0)=\mathbf{u}_0}^{\mathbf{u}(L)=\mathbf{u}} \exp\left(-\frac{1}{4\lambda} \int_0^L \left|\frac{d\mathbf{u}(s)}{ds}\right|^2 ds\right) \mathcal{D}[\mathbf{u}(s)] \quad (3.A.8)$$

右辺は, $0 \leq s \leq L$ で定義された 1 階微分可能関数 $\mathbf{u}(s)$ を実数に対応させる汎関数の値を可能な $\mathbf{u}(s)$ について足し合わせた汎関数積分を表し, 具体的には次のように定義される.

$$\begin{aligned} & \int_{\mathbf{u}(0)=\mathbf{u}_0}^{\mathbf{u}(L)=\mathbf{u}} \exp\left(-\frac{1}{4\lambda} \int_0^L \left|\frac{d\mathbf{u}(s)}{ds}\right|^2 ds\right) \mathcal{D}[\mathbf{u}(s)] \\ & \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} (4\pi\lambda\epsilon)^{-N} \int \exp\left(-\frac{1}{4\lambda\epsilon} \sum_{i=1}^N |\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_{i-1}|^2\right) \prod_{i=1}^{N-1} d\mathbf{u}_i \quad (3.A.9) \end{aligned}$$

次に, $G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L)$ の満たす微分方程式を導く. 条件付き分布関数に対し, 一般に次の関係式が成立する.

$$G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) = \int G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_1; L - L_1) G(\mathbf{u}_1|\mathbf{u}_0; L_1) d\mathbf{u}_1 \quad (3.A.10)$$

$\mathbf{u} = \mathbf{u}_1 + \Delta \mathbf{u}$, $L = L_1 + \Delta L$ として, L_1 を L で置き換えると, 次のように書ける.

$$G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L + \Delta L) = \int G(\mathbf{u}|\mathbf{u} - \Delta \mathbf{u}; \Delta L) G(\mathbf{u} - \Delta \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) d(\Delta \mathbf{u}) \quad (3.A.11)$$

$G(\mathbf{u}|\mathbf{u}-\Delta\mathbf{u};\Delta L)$ を遷移確率と見なせば, Markov 過程 (Markov process) における Chapman–Kolmogorov 方程式に対応する. そこで, 式 (3.A.11) を次のように書き直す.

$$G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L + \Delta L) = \int G(\mathbf{u} - \Delta\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) \psi(\Delta\mathbf{u}|\mathbf{u} - \Delta\mathbf{u}; \Delta L) d(\Delta\mathbf{u}) \quad (3.A.12)$$

ここで, $\psi(\Delta\mathbf{u}|\mathbf{u} - \Delta\mathbf{u}; \Delta L)$ は次のように定義される遷移確率である.

$$\psi(\Delta\mathbf{u}|\mathbf{u} - \Delta\mathbf{u}; \Delta L) = G(\mathbf{u}|\mathbf{u} - \Delta\mathbf{u}; \Delta L) \quad (3.A.13)$$

積分方程式 (3.A.12) の左辺を ΔL について, 右辺を $\Delta\mathbf{u}$ について Taylor 展開すると次のようになる.

$$\begin{aligned} G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) + \frac{\partial G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L)}{\partial L} \Delta L + \mathcal{O}[(\Delta L)^2] \\ = G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) - \langle \Delta\mathbf{u} \rangle \cdot \nabla_{\mathbf{u}} G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) \\ + \frac{1}{2} \langle \Delta\mathbf{u} \Delta\mathbf{u} \rangle : \nabla_{\mathbf{u}} \nabla_{\mathbf{u}} G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) + \mathcal{O}(|\Delta\mathbf{u}|^3) \end{aligned} \quad (3.A.14)$$

ここで, $\langle \dots \rangle$ は次のように定義される, ψ を用いた平均を表す.

$$\langle \dots \rangle = \int \dots \psi(\Delta\mathbf{u}|\mathbf{u} - \Delta\mathbf{u}; \Delta L) d(\Delta\mathbf{u}) \quad (3.A.15)$$

$|\mathbf{u}| = 1$ であることを考慮し, \mathbf{u} を z 軸とする直角座標系を選ぶと, $\Delta\mathbf{u}$ は次のように書ける.

$$\Delta\mathbf{u}' = (\Delta u'_x, \Delta u'_y, 0)$$

ただし, $\Delta\mathbf{u}'$ に付けた'は, そのように選んだ座標系の成分 $(\Delta u'_x, \Delta u'_y, 0)$ で $\Delta\mathbf{u}$ を表したことを明示するためのものである. $G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L)$ の汎関数積分表示の導出からも明らかなように, この座標系で ψ は次のように書ける.

$$\psi(\Delta\mathbf{u}|\mathbf{u} - \Delta\mathbf{u}; \Delta L) = \frac{1}{4\pi\lambda\Delta L} \exp\left[-\frac{(\Delta u'_x)^2 + (\Delta u'_y)^2}{4\lambda\Delta L}\right] \quad (3.A.16)$$

これを用いると, 二つの平均 $\langle \Delta\mathbf{u}' \rangle$, $\langle \Delta\mathbf{u}' \Delta\mathbf{u}' \rangle$ は次のように評価できる.

$$\langle \Delta\mathbf{u}' \rangle = \mathbf{0}, \quad \langle \Delta\mathbf{u}' \Delta\mathbf{u}' \rangle = 2\lambda\Delta L \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.A.17)$$

したがって、式 (3.A.14) 右辺の展開項に含まれる二つの演算子は、この座標系で次のように書ける。

$$\langle \Delta \mathbf{u}' \rangle \cdot \nabla_{\mathbf{u}'} = 0, \quad \langle \Delta \mathbf{u}' \Delta \mathbf{u}' \rangle : \nabla_{\mathbf{u}'} \nabla_{\mathbf{u}'} = 2\lambda \Delta L \nabla_{\mathbf{u}'}^2 \quad (3.A.18)$$

ただし、 $\nabla_{\mathbf{u}'}^2$ は $|\mathbf{u}'| = 1$ の条件下での Laplace 演算子である。

二つのスカラー演算子 $\langle \Delta \mathbf{u} \rangle \cdot \nabla_{\mathbf{u}}$, $\langle \Delta \mathbf{u} \Delta \mathbf{u} \rangle : \nabla_{\mathbf{u}} \nabla_{\mathbf{u}}$ は座標系の選び方に依らないので、式 (3.A.14) は次のように書ける。

$$\frac{\partial G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L)}{\partial L} \Delta L + \mathcal{O}[(\Delta L)^2] = \lambda \Delta L \nabla_{\mathbf{u}}^2 G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) + \mathcal{O}[(\Delta L)^2] \quad (3.A.19)$$

ΔL^2 の 2 以上の項を無視して、次の微分方程式を得る。

$$\frac{\partial G}{\partial L} = \lambda \nabla_{\mathbf{u}}^2 G \quad (3.A.20)$$

$|\mathbf{u}| = 1$ の条件下での Laplace 演算子 $\nabla_{\mathbf{u}}^2$ は、球座標 $(1, \theta, \phi)$ を用いると、式 (3.20) のように書かれる。式 (3.A.20) は、初期条件も含めた特異微分方程式の形で書くと、式 (3.18) になる。

最後に、微分方程式 (3.A.20) あるいは (3.18) の解 (3.21) を導く。微分方程式 (3.18) の解は形式的に次のように書かれる。

$$G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) = \exp(\lambda \nabla_{\mathbf{u}}^2 L) \delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_0) \quad (3.A.21)$$

式 (3.20) で与えられる Laplace 演算子 $\nabla_{\mathbf{u}}^2$ の正規直交固有関数である球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ ($l = 0, 1, 2, \dots; -l \leq m \leq l$) を用いると、 $\delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_0)$ は次のように展開できる。

$$\delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_0) = \delta(\cos \theta - \cos \theta_0) \delta(\phi - \phi_0) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\theta, \phi) Y_l^{m*}(\theta_0, \phi_0) \quad (3.A.22)$$

ここで、 $\mathbf{u}_0 = (1, \theta_0, \phi_0)$ であり、 $*$ は共役複素数を表す。また、ここで用いた Y_l^m は Legendre 陪関数 $P_l^m(x)$ を用いて次のように定義される。

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (3.A.23)$$

$Y_l^{m*} = Y_l^{-m}$ であり, Y_l^m は次の正規直交条件と固有値方程式を満たす.

$$\begin{aligned} \int Y_l^{m*} Y_{l'}^{m'} d\mathbf{u} &= \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_l^{m*}(\theta, \phi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \\ &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \end{aligned} \quad (3.A.24)$$

$$\nabla_{\mathbf{u}}^2 Y_l^m = -l(l+1) Y_l^m \quad (3.A.25)$$

低次の Y_l^m は具体的に次のように与えられる.

$$\begin{aligned} Y_0^0 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ Y_1^0 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta & Y_1^{\pm 1} &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\phi} \sin \theta \\ Y_2^0 &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) & Y_2^{\pm 1} &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{\pm i\phi} \sin \theta \cos \theta \\ Y_2^{\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{\pm 2i\phi} \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (3.A.26)$$

式 (3.A.22) を式 (3.A.21) に代入し, 式 (3.A.25) を用いると, 解 (3.21) を得る. 得られた解を用いて, 式 (3.22) を導く. \mathbf{u} は式 (3.A.26) で与えられた Y_1^m を用いて次のように展開できる.

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} Y_1^0 + \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} Y_1^1 \\ &\quad + \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} Y_1^{-1} \end{aligned} \quad (3.A.27)$$

式 (3.21), (3.A.27) と正規直交条件 (3.A.24) を用いると, 式 (3.22) の結果を得る.

3.B 条件付き両端間距離分布関数 (KP)

式 (3.A.8) 右辺の汎関数積分を、次の条件下で行うと $G(\mathbf{R}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L)$ が得られる.

$$\mathbf{R} = \int_0^L \mathbf{u}(s) ds$$

したがって、 $G(\mathbf{R}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L)$ はつぎのように書かれる.

$$\begin{aligned} G(\mathbf{R}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) &= \int_{\mathbf{u}(0)=\mathbf{u}_0}^{\mathbf{u}(L)=\mathbf{u}} \delta\left(\mathbf{R} - \int_0^L \mathbf{u}(s) ds\right) \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{1}{4\lambda} \int_0^L \left|\frac{d\mathbf{u}(s)}{ds}\right|^2 ds\right) \mathcal{D}[\mathbf{u}(s)] \quad (3.B.1) \end{aligned}$$

$G(\mathbf{R}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L)$ は次の Chapman–Kolmogoroff 型の積分方程式を満たす.

$$\begin{aligned} G(\mathbf{R}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L + \Delta L) &= \int G(\mathbf{R} - \Delta\mathbf{R}, \mathbf{u} - \Delta\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) \\ &\quad \times \Psi(\Delta\mathbf{R}, \Delta\mathbf{u}|\mathbf{R} - \Delta\mathbf{R}, \mathbf{u} - \Delta\mathbf{u}; \Delta L) d(\Delta\mathbf{R}) d(\Delta\mathbf{u}) \quad (3.B.2) \end{aligned}$$

ここで、 Ψ は次のように定義される遷移確率である.

$$\begin{aligned} \Psi(\Delta\mathbf{R}, \Delta\mathbf{u}|\mathbf{R} - \Delta\mathbf{R}, \mathbf{u} - \Delta\mathbf{u}; \Delta L) \\ = G(\Delta\mathbf{R}, \mathbf{u}|\mathbf{u} - \Delta\mathbf{u}; \Delta L) \quad (3.B.3) \end{aligned}$$

$\Delta L \rightarrow 0$ のとき、 Ψ は次のように書ける.

$$\begin{aligned} \Psi(\Delta\mathbf{R}, \Delta\mathbf{u}|\mathbf{R} - \Delta\mathbf{R}, \mathbf{u} - \Delta\mathbf{u}; \Delta L) \\ = \delta(\Delta\mathbf{R} - \mathbf{u}\Delta L) \psi(\Delta\mathbf{u}|\mathbf{u} - \Delta\mathbf{u}; \Delta L) \quad (3.B.4) \end{aligned}$$

ここで、 $\psi(\Delta\mathbf{u}|\mathbf{u} - \Delta\mathbf{u}; \Delta L)$ は式 (3.A.16) で与えられる遷移確率である. 式 (3.B.4) を式 (3.B.2) に代入し、 $\Delta\mathbf{R}$ について積分すると、次のようになる.

$$\begin{aligned} G(\mathbf{R}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L + \Delta L) &= \int G(\mathbf{R} - \mathbf{u}\Delta L, \mathbf{u} - \Delta\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) \\ &\quad \times \psi(\Delta\mathbf{u}|\mathbf{u} - \Delta\mathbf{u}; \Delta L) d(\Delta\mathbf{u}) \quad (3.B.5) \end{aligned}$$

式 (3.B.5) の両辺に含まれる G を Taylor 展開し, ψ に関する平均をとると, 微分方程式 (3.35) を得る.

微分方程式 (3.35) を Fourier 変換すると, 特性関数 $I(\mathbf{k}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L)$ の微分方程式が得られる.

$$\left(\frac{\partial}{\partial L} - \lambda \nabla_{\mathbf{u}}^2 - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u} \right) I(\mathbf{k}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) = \delta(L) \delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_0) \quad (3.B.6)$$

I の形式解は次のように書くことができる.

$$I(\mathbf{k}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) = e^{(\mathcal{L}_0 + \delta\mathcal{L})L} \delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_0) \quad (3.B.7)$$

\mathcal{L}_0 , $\delta\mathcal{L}$ は \mathbf{u} の関数に作用する演算子であり, それぞれ次のように定義される.

$$\mathcal{L}_0 \equiv \lambda \nabla_{\mathbf{u}}^2, \quad \delta\mathcal{L} \equiv i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u} \quad (3.B.8)$$

非可換な演算子 \mathcal{L}_0 , $\delta\mathcal{L}$ に対して, 次の恒等式が成立する*.

$$e^{(\mathcal{L}_0 + \delta\mathcal{L})L} = e^{\mathcal{L}_0 L} + \int_0^L e^{\mathcal{L}_0(L-s)} \delta\mathcal{L} e^{(\mathcal{L}_0 + \delta\mathcal{L})s} ds \quad (3.B.9)$$

式 (3.B.9) を用いると, 式 (3.B.7) は次のようになる.

$$\begin{aligned} I(\mathbf{k}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) &= e^{\mathcal{L}_0 L} \delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_0) + \int_0^L e^{\mathcal{L}_0(L-s)} \delta\mathcal{L} \\ &\quad \times e^{(\mathcal{L}_0 + \delta\mathcal{L})s} \delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_0) ds \end{aligned} \quad (3.B.10)$$

式 (3.A.21), (3.B.7), (3.B.8) の表記に留意すると, I は次の積分方程式の解である.

$$I(\mathbf{k}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) = G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) + ik \int_0^L e^{\mathcal{L}_0(L-s)} \delta\mathcal{L} I(\mathbf{k}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; s) ds \quad (3.B.11)$$

*時間に依存する演算子 $\mathcal{F}(L)$ を次のように定義する.

$$e^{(\mathcal{L}_0 + \delta\mathcal{L})L} \equiv e^{\mathcal{L}_0 L} \mathcal{F}(L)$$

$\mathcal{F}(L)$ は, 初期条件が $\mathcal{F}(0) = 1$ であり, 次の微分方程式を満たす.

$$\frac{\partial}{\partial L} \mathcal{F}(L) = \delta\mathcal{L}(L) \mathcal{F}(L)$$

ただし, $\delta\mathcal{L}(L) \equiv e^{-\mathcal{L}_0 L} \delta\mathcal{L} e^{\mathcal{L}_0 L}$ である. あるいは, 次の積分方程式の解である.

$$\mathcal{F}(L) = 1 + \int_0^L \delta\mathcal{L}(s) \mathcal{F}(s) ds$$

したがって, 式 (3.B.9) の恒等式が成立する.

$\delta\bar{\mathcal{L}}$ は次のように定義される演算子である.

$$\delta\bar{\mathcal{L}} = \mathbf{e}_k \cdot \mathbf{u} \quad (3.B.12)$$

ただし, \mathbf{e}_k は \mathbf{k} 方向の単位ベクトルを表す.

式 (3.B.11) を逐次代入で解くと, k についての展開形が得られる.

$$\begin{aligned} I(\mathbf{k}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; s_0) &= G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; s_0) \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} (ik)^n \left[\prod_{j=1}^n \int_0^{s_{j-1}} ds_j e^{\mathcal{L}_0(s_{j-1}-s_j)} \delta\bar{\mathcal{L}} \right] G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; s_n) \end{aligned} \quad (3.B.13)$$

ただし, $s_0 = L$ である. また, $I(\mathbf{k}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L)$ を L について Laplace 変換 ($L \mapsto p$) した像を $\tilde{I}(\mathbf{k}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; p)$ とする.

$$\tilde{I}(\mathbf{k}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; p) = \int_0^{\infty} e^{-pL} I(\mathbf{k}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L) dL \quad (3.B.14)$$

式 (3.B.13) を Laplace 変換すると \tilde{I} は次のように書かれる⁷.

$$\tilde{I}(\mathbf{k}, \mathbf{u}|\mathbf{u}_0; p) = \sum_{n=0}^{\infty} (ik)^n [(p - \mathcal{L}_0)^{-1} \delta\bar{\mathcal{L}}]^n \tilde{G}(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; p) \quad (3.B.15)$$

$\tilde{G}(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; p)$ は $G(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; L)$ の Laplace 変換であり, 式 (3.A.21), (3.A.22), (3.B.8) を用いると, 次のように書かれる.

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; p) &= (p - \mathcal{L}_0)^{-1} \delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_0) \\ &= (p - \mathcal{L}_0)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\theta, \phi) Y_l^{m*}(\theta_0, \phi_0) \end{aligned} \quad (3.B.16)$$

式 (3.A.25) より, $Y_l^m(\theta, \phi)$ は演算子 $(p - \mathcal{L}_0)^{-1}$ の固有関数でもある.

$$(p - \mathcal{L}_0)^{-1} Y_l^m(\theta, \phi) = [p + l(l+1)\lambda]^{-1} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.B.17)$$

したがって, \tilde{G} は次のように書かれる.

$$\tilde{G}(\mathbf{u}|\mathbf{u}_0; p) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [p + l(l+1)\lambda]^{-1} Y_l^m(\theta, \phi) Y_l^{m*}(\theta_0, \phi_0) \quad (3.B.18)$$

式 (3.B.13), (3.B.15) で与えられた展開形の形式解はそのままでは有用ではないが, 以下に述べるように演算子法^{5,8}との併用により, 各種のモーメントや $\lambda L \rightarrow \infty$ のときの分布関数の漸近形の評価に有用である.

式 (3.B.13), (3.B.15) の右辺の各項に含まれる演算子 \mathcal{L}_0 , $\delta\bar{\mathcal{L}}$ は $\mathbf{u} = (1, \theta, \phi)$ の関数に作用する. 式 (3.A.22) のように $Y_l^m(\theta, \phi)$ を基底に選ぶと, $Y_l^m(\theta, \phi)$ に対する \mathcal{L}_0 と $\delta\bar{\mathcal{L}}$ の演算規則が分かればよい. \mathcal{L}_0 についてはすでに式 (3.A.25) で与えられる. 一方, $\delta\bar{\mathcal{L}}$ は極座標 $\mathbf{e}_k = (1, \chi, \omega)$ を用いれば, 次のように書かれる.

$$\delta\bar{\mathcal{L}} = \frac{4\pi}{3} \sum_{m=-1}^1 Y_1^{m*}(\chi, \omega) Y_1^m(\theta, \phi) \quad (3.B.19)$$

積 $Y_1^{m'}(\theta, \phi) Y_l^m(\theta, \phi)$ が $Y_l^m(\theta, \phi)$ の一次結合で書かれることに留意すれば, 次のように, $\delta\bar{\mathcal{L}}$ は昇降演算子 a_μ^ν ($\mu = \pm 1; \nu = 0, \pm 1$) の一次結合で与えられる.

$$\begin{aligned} \delta\bar{\mathcal{L}} = & \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [\sqrt{2} Y_1^0(\chi, \omega) (a_1^0 + a_{-1}^0) + Y_1^{1*}(\chi, \omega) (a_1^1 - a_{-1}^1) \\ & + Y_1^{-1*}(\chi, \omega) (a_1^{-1} - a_{-1}^{-1})] \end{aligned} \quad (3.B.20)$$

$Y_l^m(\theta, \phi)$ に対する a_μ^ν の演算規則は次のように与えられる.

$$\begin{aligned} a_\mu^0 f_l^m &= A_{l+(1/2)(\mu-1)}^{|m|} f_{l+\mu}^m \\ a_\mu^\nu f_l^m &= [2h(\nu m) - 1] E_{l+(1/2)(\mu-1)}^{-\mu\nu[m-(\nu/2)(\mu-1)]} f_{l+\mu}^{m+\nu} \quad (\nu \neq 0) \end{aligned} \quad (3.B.21)$$

ここで, $h(x)$ は $x \geq 1$ のとき $h(x) = 1$, $x < 1$ のとき $h(x) = 0$ の階段関数であり, A_l^m , E_l^m は次のように定義される係数である.

$$\begin{aligned} A_l^m &= \left[\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{1/2} \\ E_l^m &= \left[\frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (3.B.22)$$

モーメント評価^{5,8}の例として, R の偶数次モーメント $\langle R^{2m} \rangle$ について説明する. 特性関数 $I(\mathbf{k}; L)$ は次のように展開できる.

$$I(\mathbf{k}; L) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(2m+1)!} \langle R^{2m} \rangle k^{2m} \quad (3.B.23)$$

式 (3.A.21), (3.A.22) を式 (3.B.13) に代入し, \mathbf{u} について積分, \mathbf{u}_0 について平均した結果を式 (3.B.23) と比べると, 次の結果が得られる[†].

$$\langle R^{2m} \rangle = (2m+1)! \int \left\{ Y_0^{0*} \left[\prod_{j=1}^{2m} \int_0^{s_{j-1}} ds_j e^{\mathcal{L}_0(s_{j-1}-s_j)} \delta \bar{\mathcal{L}} \right] Y_0^0 \right\} d\mathbf{u} \quad (3.B.24)$$

$\langle R^2 \rangle$ を具体的に書くと次のようになる.

$$\langle R^2 \rangle = 6 \int \left[Y_0^{0*} \int_0^L ds_1 e^{\mathcal{L}_0(L-s_1)} \delta \bar{\mathcal{L}} \int_0^{s_1} ds_2 e^{\mathcal{L}_0(s_1-s_2)} \delta \bar{\mathcal{L}} Y_0^0 \right] d\mathbf{u} \quad (3.B.25)$$

式 (3.A.25), (3.B.20) を用いて式 (3.B.25) の計算を行うと, 式 (3.23) の結果を得る. 式 (3.B.24) 右辺の $Y_0^0(\theta, \phi)$ に演算子 $\delta \bar{\mathcal{L}}$ と $e^{\mathcal{L}_0 \cdots}$ を順次作用させ, 最後に $Y_0^0(\theta, \phi)$ となったものだけが $\langle R^{2m} \rangle$ に寄与する. m が大きくなると, 寄与する項が多くなるが, 石垣図形^{5,8}を用いて系統的に数え上げることができる.

3.C 条件付き分布関数 (HW)

KP 鎖の場合と同様, 全鎖長 L の HW 鎖を長さ ϵ の N 個の微小部分に等分割する ($N = L/\epsilon$). 分割鎖の全弾性エネルギー E_N を用いて Boltzmann 因子 $\exp(-E_N/k_B T)$ を書き, $N \rightarrow \infty$ の極限を考えて汎関数積分表示を得る.

座標系の無限小回転あるいは角速度は互いに直交する三つの成分で書くことができるが, それを積分した有限の回転はそうに表せないの
で, Euler 角を用いる必要がある. 式 (3.40) で定義された HW 鎖上の点 s における角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ は, Euler 角 $\Omega = (\theta, \phi, \psi)$ の s に関する微分 $\dot{\Omega} = (\dot{\theta}, \dot{\phi}, \dot{\psi})$ を用いて次のように書くことができる.

$$\boldsymbol{\omega} = \mathbf{T}(\Omega) \cdot \dot{\Omega} \quad (3.C.1)$$

[†] この表記は, 参考文献 5, 8 で与えられている表記と見掛け上異なるが, その構造は本質的に同等であり, 全く同じ結果を与える.

$\mathbf{T}(\Omega)$ は次のように定義される変換行列である.

$$\mathbf{T}(\Omega) = \begin{pmatrix} \sin \psi & -\sin \theta \cos \psi & 0 \\ \cos \psi & \sin \theta \sin \psi & 0 \\ 0 & \cos \theta & 1 \end{pmatrix} \quad (3.C.2)$$

したがって, 式 (3.41) で与えられた U ならびに E は $\dot{\Omega}(s)$ と $\Omega(s)$ で書くことができる.

$$E = \int_0^L U(\dot{\Omega}, \Omega) ds \quad (3.C.3)$$

これより, $G(\Omega|\Omega_0; L)$ の汎関数積分表示は形式的に次のように与えられる.

$$\begin{aligned} G(\Omega|\Omega_0; L) &= \int_{\Omega(0)=\Omega_0}^{\Omega(L)=\Omega} \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \int_0^L U(\dot{\Omega}, \Omega) ds\right) \mathcal{D}[\Omega(s)] \\ &\equiv \lim_{N \rightarrow \infty} G_N(\Omega|\Omega_0; L) \end{aligned} \quad (3.C.4)$$

$G_N(\Omega|\Omega_0; L)$ は分割鎖の条件付き分布関数であり次のように書かれる.

$$G_N(\Omega|\Omega_0; L) = C_N \int \exp\left(-\frac{E_N}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^{N-1} d\Omega_i \quad (3.C.5)$$

Ω_i は, HW 鎖の一端から鎖に沿った長さが $i\epsilon$ ($i = 0, 1, \dots, N$) の点に付与された局所座標系の配向を表す Euler 角である ($\Omega_N = \Omega$). また, C_N は規格化定数である.

規格化定数の評価に必要な, Ω_i に関する積分を以下のように行う. ω_i を次のように定義する.

$$\omega_i \epsilon = \mathbf{T}(\Omega_{i-1}) \cdot \Delta\Omega_i \quad (3.C.6)$$

$\Delta\Omega_i$ は次のように定義される.

$$\Delta\Omega_i = (\Delta\theta_i, \Delta\phi_i, \Delta\psi_i) = (\theta_i - \theta_{i-1}, \phi_i - \phi_{i-1}, \psi_i - \psi_{i-1})$$

$\epsilon \rightarrow 0$ のとき, 式 (3.C.6) は式 (3.C.1) になる. 式 (3.41) より, ω_i の成分 $\omega_{\xi,i}$, $\omega_{\eta,i}$, $\omega_{\zeta,i}$ を用いて E_N を次のように書く.

$$E_N = \frac{\alpha}{2\epsilon} \sum_{i=1}^N [(\omega_{\xi,i} \epsilon)^2 + (\omega_{\eta,i} \epsilon - \kappa_0 \epsilon)^2 + (1+\sigma)^{-1} (\omega_{\zeta,i} \epsilon - \tau_0 \epsilon)^2] \quad (3.C.7)$$

次のように, 積分変数を Ω_j から $\omega_j\epsilon$ に変換する.

$$\begin{aligned} \int d\Omega_j &= \int \sin \theta_j d(\Delta\theta_j) d(\Delta\phi_j) d(\Delta\psi_j) \\ &= \int \sin \theta_{j-1} d(\Delta\theta_j) d(\Delta\phi_j) d(\Delta\psi_j) \\ &= \int d(\omega_j\epsilon) \end{aligned}$$

この変数変換を行いながら $\Omega_N, \Omega_{N-1}, \dots, \Omega_1$ の順に $\exp(-E_N/k_B T)$ を積分すると次の結果を得る.

$$\int \exp\left(-\frac{E_N}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^N d\Omega_i = (4\pi\lambda\epsilon)^{3N/2} (1+\sigma)^{N/2} \quad (3.C.8)$$

したがって, C_N は次式で与えられる.

$$C_N = (4\pi\lambda\epsilon)^{-3N/2} (1+\sigma)^{-N/2} \quad (3.C.9)$$

次に, $G(\Omega|\Omega_0; L)$ に対する Chapman-Kolmogoroff 型の積分方程式を考える.

$$G(\Omega|\Omega_0; L + \Delta L) = \int G(\Omega - \Delta\Omega|\Omega_0; L) \psi(\Delta\Omega|\Omega - \Delta\Omega; \Delta L) d(\Delta\Omega) \quad (3.C.10)$$

ψ は次のように定義される遷移確率である.

$$\psi(\Delta\Omega|\Omega - \Delta\Omega; \Delta L) = G(\Omega|\Omega - \Delta\Omega; \Delta L) \quad (3.C.11)$$

式 (3.C.10) の左辺の G を ΔL について, 右辺の G を $\Delta\Omega$ について Taylor 展開すると次のようになる.

$$\begin{aligned} G(\Omega|\Omega_0; L) + \frac{\partial G(\Omega|\Omega_0; L)}{\partial L} \Delta L + \mathcal{O}[(\Delta L)^2] \\ = G(\Omega|\Omega_0; L) - \langle \Delta\Omega \rangle \cdot \nabla_{\Omega} G(\Omega|\Omega_0; L) \\ + \frac{1}{2} \langle \Delta\Omega \Delta\Omega \rangle : \nabla_{\Omega} \nabla_{\Omega} G(\Omega|\Omega_0; L) + \mathcal{O}[(\Delta\Omega)^3] \end{aligned} \quad (3.C.12)$$

$\langle \cdots \rangle$ は ψ を用いた平均を表す.

$$\langle \cdots \rangle = \int \cdots \psi(\Delta\Omega | \Omega - \Delta\Omega; \Delta L) d(\Delta\Omega) \quad (3.C.13)$$

また, ∇_Ω , $\nabla_\Omega \nabla_\Omega$ は次のように定義される.

$$\nabla_\Omega = \left(\frac{\partial}{\partial \Omega_1}, \frac{\partial}{\partial \Omega_2}, \frac{\partial}{\partial \Omega_3} \right) \quad (3.C.14)$$

$$(\nabla_\Omega \nabla_\Omega)_{ij} = \frac{\partial^2}{\partial \Omega_i \partial \Omega_j} - \sum_{k=1}^3 \left\{ \begin{matrix} k \\ i \ j \end{matrix} \right\} \frac{\partial}{\partial \Omega_k} \quad (3.C.15)$$

ただし, $\Omega_1 = \theta$, $\Omega_2 = \phi$, $\Omega_3 = \psi$ であり, $\{ \}$ は第 2 種 Christoffel 記号[‡]を表す.

汎関数積分表示の導出の場合と同様に, $\Delta\Omega$ を $\omega\Delta L$ で置き換える. $\Delta\Omega$ と $\omega\Delta L$ には式 (3.C.1) の関係がある. $\Delta\Omega \cdot \nabla_\Omega$, $\Delta\Omega \Delta\Omega : \nabla_\Omega \nabla_\Omega$ はそれぞれ次のように置き換えられる.

$$\Delta\Omega \cdot \nabla_\Omega = (\omega\Delta L) \cdot \mathbf{L}, \quad \Delta\Omega \Delta\Omega : \nabla_\Omega \nabla_\Omega = (\omega\Delta L)(\omega\Delta L) : \mathbf{L}\mathbf{L} \quad (3.C.16)$$

$\mathbf{L} = (L_\xi, L_\eta, L_\zeta)$ は式 (3.44) で定義された角運動量演算子である. また, 遷移確率を用いた平均を次のように書き換える.

$$\begin{aligned} & \int \cdots \psi(\Delta\Omega | \Omega - \Delta\Omega; \Delta L) d(\Delta\Omega) \\ &= (4\pi\lambda\Delta L)^{-3/2} (1+\sigma)^{-1/2} \int \cdots \exp \left\{ -\frac{1}{4\lambda\Delta L} [(\omega_\xi\Delta L)^2 \right. \\ & \quad \left. + (\omega_\eta\Delta L - \kappa_0\Delta L)^2 + (1+\sigma)^{-1}(\omega_\zeta\Delta L - \tau_0\Delta L)^2] \right\} d(\omega\Delta L) \end{aligned} \quad (3.C.17)$$

[‡]一般化座標 (x^1, x^2, \dots, x^n) における第 2 種 Christoffel 記号は次のように定義される.

$$\left\{ \begin{matrix} k \\ i \ j \end{matrix} \right\} = \sum_{\alpha} \frac{g^{k\alpha}}{2} \left(\frac{\partial g_{i\alpha}}{\partial x^j} + \frac{\partial g_{j\alpha}}{\partial x^i} + \frac{\partial g_{ij}}{\partial x^\alpha} \right)$$

ただし, g_{ij} は計量テンソルの成分, $(dl)^2 = \sum_{i,j} g_{ij} dx^i dx^j$ であり, g^{ij} はその余因子である. 今の場合, $x^1 = \Omega_1 = \theta$, $x^2 = \Omega_2 = \phi$, $x^3 = \Omega_3 = \psi$ であり, 空間の計量は次式で与えられる⁹.

$$(dl)^2 = 2[(d\theta)^2 + (d\phi)^2 + (d\psi)^2 + 2\cos\theta d\phi d\psi]$$

g_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) で 0 でない成分は $g_{11} = g_{22} = g_{33} = 2$, $g_{23} = g_{32} = 2\cos\theta$.

$\langle \omega \Delta L \rangle$, $\langle (\omega \Delta L)(\omega \Delta L) \rangle$ はそれぞれ次のように評価できる.

$$\langle \omega \Delta L \rangle = \Delta L \begin{pmatrix} 0 \\ \kappa_0 \\ \tau_0 \end{pmatrix} \quad (3.C.18)$$

$$\langle (\omega \Delta L)(\omega \Delta L) \rangle = \Delta L \begin{pmatrix} 2\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 2\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 2\lambda(1+\sigma) \end{pmatrix} \quad (3.C.19)$$

以上より, 式 (3.42) の微分方程式を得る.

微分方程式 (3.42) の解は, KP 鎖の場合と同様, 演算子 \mathbf{L}^2 の固有関数の展開形で書くことができる. \mathbf{L}^2 の正規直交固有関数である Wigner 関数 $\mathcal{D}_l^{jm}(\Omega)$ は次のように定義される.

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_l^{mj}(\Omega) &= \left[\frac{(2l+1)(l+j)!(l-j)!}{8\pi^2(l+m)!(l-m)!} \right]^{1/2} (\cos \tfrac{1}{2}\theta)^{j+m} (\sin \tfrac{1}{2}\theta)^{j-m} \\ &\quad \times P_{l-j}^{(j-m, j+m)}(\cos \theta) e^{im\phi + ij\psi} \end{aligned} \quad (3.C.20)$$

$P_n^{(\alpha, \beta)}$ は次のように定義される Jacobi 多項式である.

$$P_n^{(\alpha, \beta)}(x) = \frac{(-1)^n}{2^n n!} (1-x)^{-\alpha} (1+x)^{-\beta} \frac{d^n}{dx^n} [(1-x)^{\alpha+n} (1+x)^{\beta+n}] \quad (3.C.21)$$

\mathcal{D}_l^{mj} は次の正規直交関係と固有値方程式を満たす.

$$\int \mathcal{D}_l^{mj*} \mathcal{D}_{l'}^{m'j'} d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{jj'} \quad (3.C.22)$$

$$\mathbf{L}^2 \mathcal{D}_l^{mj} = -l(l+1) \mathcal{D}_l^{mj} \quad (3.C.23)$$

$$L_\zeta \mathcal{D}_l^{mj} = ij \mathcal{D}_l^{mj} \quad (3.C.24)$$

また, 次の関係式を満たす

$$\begin{aligned} \delta(\Omega - \Omega') &= \frac{1}{\sin \theta} \delta(\theta - \theta') \delta(\phi - \phi') \delta(\psi - \psi') \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{j=-l}^l \mathcal{D}_l^{mj*}(\Omega) \mathcal{D}_l^{mj}(\Omega') \end{aligned} \quad (3.C.25)$$

3.D 条件付き両端間距離分布関数 (HW)

KP 鎖の場合と同様に考えると, $G(\mathbf{R}, \Omega | \Omega_0; L)$ の汎関数積分表示は次のようになる.

$$G(\mathbf{R}, \Omega | \Omega_0; L) = \int_{\Omega(0)=\Omega_0}^{\Omega(L)=\Omega} \delta\left(\mathbf{R} - \int_0^L \mathbf{u} ds\right) \times \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \int_0^L U ds\right) \mathcal{D}[\Omega(s)] \quad (3.D.1)$$

$G(\mathbf{R}, \Omega | \Omega_0; L)$ に対する Chapman–Kolmogoroff 型の積分方程式を考え, KP 鎖と同様にして Fokker–Planck 型の微分方程式を導くと式 (3.58) を得る.

式 (3.58) に基づいて, KP 鎖の場合と同様の展開で各種の近似分布関数が導かれるが, それについては省略する.

参考文献

1. M. V. Volkenstein, “Configurational Statistics of Polymer Chains,” Interscience, New York (1963).
2. P. J. Flory, “Statistical Mechanics of Chain Molecules,” Interscience, New York (1969).
3. O. Kratky and G. Porod, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **68**, 1106 (1949).
4. N. Saito, K. Takahashi, and Y. Yunoki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **22**, 219 (1962).
5. H. Yamakawa and T. Yoshizaki, “Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions,” 2nd ed., Springer, Berlin (2016).
6. H. Yamakawa, J. Shimada, and M. Fujii, *J. Chem. Phys.*, **68**, 2140 (1978).

7. W. Gobush, H. Yamakawa, W. H. Stockmayer, and W. M. Magee, *J. Chem. Phys.*, **57**, 2839 (1972).
8. H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **59**, 3811 (1973).
9. H. Yamakawa and J. Shimada, *J. Chem. Phys.*, **68**, 4722 (1978).

4 章 排除体積効果

3章で解説した高分子鎖モデルは、何れも遠隔相互作用を考慮していない。その場合、 n （あるいは M ）が大きくなると $\langle R^2 \rangle$ と $\langle S^2 \rangle$ はともに n （あるいは M ）に比例する。遠隔相互作用を考慮した場合、高分子の一つの構成要素が占める空間に、同一の高分子に属する他の構成要素、あるいは他の高分子に属する構成要素が入り込めない、いわゆる排除体積効果が問題となる。1本の高分子鎖に属する構成要素間の排除体積は特に分子内排除体積（intramolecular excluded volume）呼ばれ、すでに1章で触れたように、光散乱実験で決定される $\langle S^2 \rangle$ を大きくし、その n 依存性にも影響する。これに対し、異なる高分子鎖に属する構成要素間の排除体積は分子間排除体積（intermolecular excluded volume）と呼ばれ、第2ビリアル係数 A_2 、第3ビリアル係数 A_3 などと直接関係する。

普通、高分子を溶かしやすい良溶媒を溶剤として用いる。したがって、その性質を理解する上で排除体積効果は無視することができず、古くから高分子溶液物性の中心的な問題であった。しかし、液体論や磁性体理論の多体問題と同様、完全解が得られる問題ではなく、多くの研究者がいろいろなアプローチを試みてきた。この章では、先ず、ガウス鎖に基づいて分子内排除体積効果を考えた Flory 理論、二定数理論、高分子繰り込み群理論について説明する。高分子が短くなって全体的に固くなると、構成要素が重なる確率が小さくなり、分子内排除体積効果は無くなるが、そのような領域の挙動はガウス鎖では記述できない。KP 鎖および HW 鎖に基づいて、そのような領域の分子内排除体積にも適用できるように提案された準二定数理論についても説明する。

4.1 膨張因子

4.1.1 Flory 理論

次節以降の結果と比較しやすいように、1949 年の Flory の導出法¹ そのものではなく、物理的には全く同等な別の導出法² に沿って説明する。

$n+1$ 個の構成要素からなるガウス鎖について、式 (0.3) で定義される回転半径 S の分布関数 $P(S)$ は次のように書くことができる。

$$P(S) = Z^{-1} P_0(S) \exp[-V(S)/k_B T] \quad (4.1)$$

ただし、ここでは $n \gg 1$ なので $n+1$ と n の違いを無視して、 $n+1$ を n とする。 $P_0(S)$ は排除体積効果のない Θ 状態の分布関数、 $V(S)$ は S を固定したときの遠隔相互作用のポテンシャルエネルギーであり、 Z は規格化定数である。

$$Z = \int P_0(S) \exp[-V(S)/k_B T] dS$$

簡単のため、 $P_0(S)$ に対して次のようにガウス分布を仮定する。

$$P_0(S) = \left(\frac{3}{2\pi \langle S^2 \rangle_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3S^2}{2\langle S^2 \rangle_0} \right) \cdot 4\pi S^2 \quad (4.2)$$

$V(S)$ が与えられれば $P(S)$ が分かる。 $V(S)$ は高分子の重心と S を固定したときの構成要素と溶媒の混合自由エネルギーと考えることができる。高分子の重心と S を固定したとき、重心から距離 \mathbf{r} の位置における構成要素の体積分率が $\phi(\mathbf{r})$ で与えられるとし、単位体積当りの混合自由エネルギーを $\epsilon_{\mathbf{r}}$ とする。

$$\epsilon_{\mathbf{r}} = \epsilon[\phi(\mathbf{r})] \quad (4.3)$$

$\epsilon_{\mathbf{r}}$ と $V(S)$ の間には次の関係がある。

$$V(S) = \int \epsilon_{\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (4.4)$$

$\phi(\mathbf{r}) \simeq 0$ であることを考慮すると、 $\epsilon_{\mathbf{r}}$ は次のように $\phi = 0$ のまわりに展開することができる。

$$\epsilon_{\mathbf{r}} = \epsilon(0) + \epsilon^{(1)}(0)\phi + \frac{1}{2}\epsilon^{(2)}(0)\phi^2 + \dots \quad (4.5)$$

$\epsilon^{(k)}(0) = d^k \epsilon(\phi) / d\phi^k |_{\phi=0}$ である。構成要素の体積を V_s , S を固定したときの \mathbf{r} におけるセグメントの数密度を $\rho(\mathbf{r})$ とすると $\phi(\mathbf{r})$ は次のように書かれる。

$$\phi(\mathbf{r}) = V_s \rho(\mathbf{r}) \quad (4.6)$$

したがって、式 (4.5) を式 (4.4) に代入すると、初項と第 2 項は S に依存しない定数となり、 $P(S)$ の関数形には影響しないので、これらの項を無視する。さらに、 $\rho(\mathbf{r})$ に対してもガウス分布を仮定する。

$$\rho(\mathbf{r}) = n \left(\frac{3}{2\pi S^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3r^2}{2S^2} \right) \quad (4.7)$$

最終的に $V(S)$ は次のように書かれる。

$$\begin{aligned} V(S) &= \frac{1}{2} \epsilon^{(2)}(0) V_s^2 \int [\rho(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{16} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{3/2} n^2 V_s^2 \epsilon^{(2)}(0) S^{-3} \end{aligned} \quad (4.8)$$

式 (4.8) に含まれる展開係数 $\epsilon^{(2)}(0)$ を以下のように評価する。溶媒分子と高分子（構成要素）の体積分率がそれぞれ ϕ_0 , ϕ_1 ($\phi_0 + \phi_1 = 1$) のときの混合自由エネルギー ΔG を Flory-Huggins の格子理論に従って書くと次のようになる。

$$\Delta G = k_B T [N_0 \ln \phi_0 + N_1 \ln \phi_1 + (N_0 + nN_1) \chi \phi_0 \phi_1] \quad (4.9)$$

N_0 , N_1 はそれぞれ溶媒分子と高分子の数である。溶媒分子と構成要素が同じサイズであるとする格子理論においては、 $\phi_1 = nN_1 / (N_0 + nN_1)$ が成り立つ。また、 χ は熱力学的相互作用係数 (thermodynamic interaction coefficient) と呼ばれる。今の場合、重心を固定した一つの高分子だけを考えているが、それは ϕ_1 を一定に保って $n \rightarrow \infty$ の極限 ($N_1 \ll N_0$) を考えることに対応しているので、式 (4.9) 右辺の二つのエントロピー項のうち $N_1 \ln \phi_1$ を無視することができる。 ϵ は ΔG を系の体積 V で割ったものであり、次のように与えられる。

$$\epsilon(\phi) = V_0^{-1} k_B T [(1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi \phi(1 - \phi)] \quad (4.10)$$

$V_0 = V/(N_0 + nN_1)$ は格子 1 個当りの体積である．これより， $\epsilon^{(2)}(0)$ は次のように書かれる．

$$\epsilon^{(2)}(0) = 2V_0^{-1}k_B T \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \quad (4.11)$$

Flory は排除体積効果が見掛け上なくなる温度 Θ を導入し，その近辺で χ が次のように与えられるとした．

$$\chi = \frac{1}{2} - \psi \left(1 - \frac{\Theta}{T} \right) \quad (4.12)$$

ここで， ψ は Flory によって導入されたエントロピーパラメタである．したがって， $\epsilon^{(2)}(0)$ は次のようになる．

$$\epsilon^{(2)}(0) = 2V_0^{-1}k_B T \psi \left(1 - \frac{\Theta}{T} \right) \quad (4.13)$$

式 (4.8) に式 (4.13) を代入すると $V(S)$ の表記が得られるが，それを次のように整理する．

$$\frac{V(S)}{k_B T} = 2C_M \psi \left(1 - \frac{\Theta}{T} \right) M^{1/2} x^{-3} \quad (4.14)$$

ここで， x ， C_M は次のように定義される量である．

$$x = S/\langle S^2 \rangle_0^{1/2} \quad (4.15)$$

$$C_M = \left(\frac{27}{2^{5/2}\pi^{3/2}} \right) \left(\frac{\bar{v}^2}{N_A^2 V_0} \right) \left(\frac{\langle R^2 \rangle_0}{M} \right)^{-3/2} \quad (4.16)$$

式 (4.16) に含まれる $\bar{v} = N_A n V_s / M$ は高分子の比体積である．

式 (4.1)，(4.2) を用いると， α_S^2 は次のように書かれる．

$$\alpha_S^2 = \frac{\langle S^2 \rangle}{\langle S^2 \rangle_0} = \frac{\int_0^\infty x^4 \exp[-3x^2/2 - V(x)/k_B T] dx}{\int_0^\infty x^2 \exp[-3x^2/2 - V(x)/k_B T] dx} \quad (4.17)$$

Hermans–Overbeek³ によれば，式 (4.17) から計算される α_S の値は関数 $x^3 \exp[-3x^2/2 - V(x)/k_B T]$ が極大になるときの x の値と数値的によく

一致する*。したがって、 α_S はその関数が極大値をとるための必要条件から決定することができる。

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_S} \left[\ln \alpha_S^3 - \frac{3}{2} \alpha_S^2 - \frac{V(\alpha_S)}{k_B T} \right] = 0 \quad (4.18)$$

式 (4.18) より、次の Flory の結果が得られる。

$$\alpha_S^5 - \alpha_S^3 = 2C_M \psi \left(1 - \frac{\Theta}{T} \right) M^{1/2} \quad (4.19)$$

この結果より、 $T = \Theta$ において $\alpha_S = 1$ となること、また α_S は M に依存し、 $M \rightarrow \infty$ の極限で M との間に次の関係があることが分かる。

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \alpha_S^5 \propto M^{1/2} \quad (4.20)$$

式 (1.12)、(4.20) ならびに $\langle S^2 \rangle_0 \propto M$ より次の関係が得られる。

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \langle S^2 \rangle \propto M^{1.2} \quad (4.21)$$

指数 1.2 を **Flory 指数** (Flory exponent) と呼ぶ。式 (1.9) はこのようにして導かれたものである。

式 (4.19) は、溶媒が浸潤することによって高分子を膨張させようとする働き $[e^{-V(S)/k_B T}]$ と、形態エントロピーを減少させないように高分子を収縮させようとする働き $[P_0(S)]$ との釣り合いから導かれていることを注意しておく。なお、Flory の理論では上で導かれた膨張因子しか現れず、 α_R と α_S の区別はない。

Flory から 20 年後に、高分子の排除体積と磁性体の磁気能率の臨界現象との類似性が指摘され、繰り込み群という全く異なる方法で $\langle R^2 \rangle \propto M^\alpha$ の指数 α の再評価が行われた。また、Flory 理論では拮抗する二つの働きがともに過大評価されているが、それらが互いに相殺してよい結果が得られているとの de Gennes の批判もある⁴。ちなみに、高分子鎖の統計的取扱いを始めた Kuhn 自身もこの指数を導いている⁵。論文には、 $\sqrt{\langle R^2 \rangle} \propto \sqrt{n} n^\epsilon$

*Hermans-Overbeek 自身はイオン性高分子の広がりを調べる過程でこのような関係を指摘し、さらに解析的な展開を行っている。とくに文献の引用がないので、彼等自身がそのような関係に気付いたものと思われる。よくそのような近似関係に気付いたのだと感心させられる。

と書いたとき, $5^\epsilon = 1.2$ すなわち $\epsilon = \log 1.2 / \log 5 = 0.11_3$ となると書かれており, したがって指数として 1.22_6 が得られる. しかし, 残念なことにその導出の詳細が書かれていないため, 蒙昧な私にはどのように考えたとそのようになるのか見当もつかない.

4.1.2 二定数理論

上の de Gennes の批判を待つまでもなく, 直観的な Flory 理論の欠陥を是正するために, 発表直後から排除体積効果の統計力学的な取扱いを目指した理論的研究が数多くなされ, 日本人研究者も少なからぬ貢献をした. それらの理論は, 不完全気体の理論を雛形として展開され, 1960 年代後半までに二定数理論として体系化された.

摂動理論

全構成要素の座標 $(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \equiv \{\mathbf{r}_{n+1}\}$ の分布関数 $P(\{\mathbf{r}_{n+1}\})$ は次のように書ける.

$$P(\{\mathbf{r}_{n+1}\}) = Z^{-1} P_0(\{\mathbf{r}_{n+1}\}) \exp[-W(\{\mathbf{r}_{n+1}\})/k_B T] \quad (4.22)$$

P_0 は排除体積のない場合の分布関数であり, Z は規格化定数である. なお, Z は式 (4.1) のものとは異なることを注意しておく. また, W は全排除体積ポテンシャルであり, 次のように 2 体ポテンシャル w の重ね合わせで表せると仮定する[†].

$$W = \sum_{0 \leq i < j \leq N} \sum w(\mathbf{R}_{ij}) \quad (4.23)$$

これまでと同様, \mathbf{R}_{ij} ($= \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$) は i 番目の構成要素から j 番目の構成要素へのベクトルを表す. 次に, w が近距離までにしか及ばない van der Waals 型のポテンシャルであることに留意して, 次のように定義される

[†] この仮定は溶媒が存在しない不完全気体の場合には正しいが, 溶媒について均した平均力ポテンシャルの場合は近似である.

Mayer の f -関数[‡] を用いて W を書く.

$$\chi_{ij} = \chi(\mathbf{R}_{ij}) = e^{-w(\mathbf{R}_{ij})/k_B T} - 1 \quad (4.24)$$

式 (4.23), (4.24) を用い, χ_{ij} の寄与が余り大きくないとすると, W に関する Boltzmann 因子 $\exp(-W/k_B T)$ は次のように χ_{ij} の摂動展開の形に書くことができる.

$$\begin{aligned} \exp(-W/k_B T) &= \prod_{k < l} (1 + \chi_{kl}) \\ &= 1 + \sum_{k < l} \chi_{kl} + \sum_{k < l} \sum_{\substack{p < q \\ k < p}} \chi_{kl} \chi_{pq} + \cdots \\ &\quad + \sum_{k < l} \sum_{\substack{p < q \\ k < p < \cdots < u}} \cdots \sum_{u < v} \chi_{kl} \chi_{pq} \cdots \chi_{uv} + \cdots \end{aligned} \quad (4.25)$$

さらに, χ_{ij} を次のように近似する.

$$\chi_{ij} \simeq -\beta \delta(\mathbf{R}_{ij}) \quad (4.26)$$

ここで, β は二つの構成要素間の排除体積の大きさを表す **2 体クラスター積分** (binary cluster integral) であり, 次のように定義される[§].

$$\beta = \int [1 - e^{-w(\mathbf{R}_{ij})/k_B T}] d\mathbf{R}_{ij} \quad (4.27)$$

良溶媒中において β は正の値をとり, Θ 状態で $\beta = 0$ となる. 式 (4.26) の近似を行うと, \mathbf{R}_{ij} の関数である w が持っている情報は β のみに縮約されるが, これを **2 体クラスター近似** (binary cluster approximation) と呼ぶ.

W に対して式 (4.25) の展開と式 (4.26) の近似を用いると, 全ての平均量は β の展開形で書き表すことができる. 結合ベクトル \mathbf{l}_i ($i = 1, 2, \dots, n$)

[‡]関数のシンボルとしては名前の通り f を使用すべきであるが, ここでは高分子溶液論の慣例に習って χ を使用する.

[§]液体論における 2 体クラスター積分の定義とは符号が異なり大きさが 2 倍になっている. 構成要素が直径 d の剛体球であらゆる方向から接近できるとすると, 式 (4.27) から $\beta = 4\pi d^3/3$ となるが, 液体論では $-2\pi d^3/3$ が 2 体クラスター積分として用いられる.

が、式 (1.A.2) のように一定値 l に拘束されたものではなく、次のようにガウス分布に従うとする。

$$\tau(\mathbf{l}_i) = \left(\frac{3}{2\pi l^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\mathbf{l}_i^2}{2l^2} \right) \quad (4.28)$$

さらに、 $n \gg 1$ の場合を考え、 β の各項において n の最大次数項に対し相対的に $\mathcal{O}(n^{-1/2})$ 以下の項を無視すると、二つの膨張因子 α_R 、 α_S に対し次の結果を得る (附録 3.A)。

$$\alpha_R^2 = 1 + \frac{4}{3}z - \left(\frac{16}{3} - \frac{28}{27}\pi \right) z^2 + \cdots \quad (4.29)$$

$$\alpha_S^2 = 1 + \frac{134}{105}z - \left(\frac{536}{105} - \frac{1247}{1296}\pi \right) z^2 + \cdots \quad (4.30)$$

z は次のように定義される**排除体積パラメタ** (excluded-volume parameter) である。

$$z = \left(\frac{3}{2\pi l^2} \right)^{3/2} \beta n^{1/2} = \left(\frac{3}{2\pi \langle R^2 \rangle_0} \right)^{3/2} \beta n^2 \quad (4.31)$$

z は 1 本の高分子鎖に属する構成要素間の全排除体積 ($n^2\beta/2$) と排除体積効果がない場合 ($\beta = 0$) に高分子鎖が占める体積 ($\propto \langle R^2 \rangle_0^{3/2}$) との比を表す無次元のパラメタである。排除体積ポテンシャルを摂動として取り扱う観点から、排除体積のある状態を**摂動状態** (perturbed state)、排除体積のない状態を**非摂動状態** (unperturbed state)、またそれぞれの状態における高分子鎖を**摂動鎖** (perturbed chain)、**非摂動鎖** (unperturbed chain) と呼ぶ。

式 (4.29)、(4.30) の展開は、次数を上げてでも収束しない漸近級数的なものであるが、二つの膨張因子が z のみの関数で書かれることが分かる。 $\langle R^2 \rangle_0$ 、 $\langle S^2 \rangle_0$ はともに n 、 l で書かれるので、以上の結果は、 $\langle R^2 \rangle$ 、 $\langle S^2 \rangle$ が三つの分子パラメタ n 、 l 、 β によって決まることを意味する。しかし、逆に実験結果から分子パラメタを評価しようとする、三つを分離評価することはできず、 nl^2 と $n^2\beta$ (あるいは $\langle R^2 \rangle_0$ と z) の 2 種類の組み合わせが決まるだけである。これより、以上の理論の枠組みは二定数理論と呼ばれる。二定数理論が成立するための基本的仮定は以下の三つにまとめられる。(i) 非常に分子量の大きな屈曲性高分子である。(ii) 全排除体積ポ

テンシャルが遠隔相互作用の重ね合わせで書ける [式 (4.23)]. (iii) 2 体クラスター近似 [式 (4.26)] が成り立つ. さらに, 摂動展開が意味を持つためには $z \ll 1$ である必要がある.

二定数理論は, 以下のように考えて, 先の Flory 理論と関係付けることができる^{6¶}. 式 (4.22) の両辺を, 重心 \mathbf{R}_c と S を固定して $\{\mathbf{r}_{n+1}\}$ について積分したものを次のように近似する.

$$\begin{aligned} P(S) &= Z^{-1} \int P_0(\{\mathbf{r}_{n+1}\}) \exp(-W/k_B T) \frac{d\{\mathbf{r}_{n+1}\}}{d\mathbf{R}_c dS} \\ &= Z^{-1} P_0(S) \langle \exp(-W/k_B T) \rangle \\ &\simeq Z^{-1} P_0(S) \exp(-\langle W \rangle / k_B T) \end{aligned}$$

ここで, $\langle \dots \rangle$ は次のように定義される.

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{P_0(S)} \int \dots P_0(\{\mathbf{r}_{n+1}\}) \frac{d\{\mathbf{r}_{n+1}\}}{d\mathbf{R}_c dS}$$

$\langle W \rangle$ が $V(S)$ に等しいとみなすと, この表記は式 (4.1) に対応している. したがって, $V(S)$ は次のように書ける.

$$\begin{aligned} \frac{V(S)}{k_B T} &= \frac{1}{P_0(S)} \int \frac{W}{k_B T} P_0(\{\mathbf{r}_{n+1}\}) \frac{d\{\mathbf{r}_{n+1}\}}{d\mathbf{R}_c dS} \\ &= \frac{\beta}{2} \sum_{i,j} \int \delta(\mathbf{S}_j - \mathbf{S}_i) P_0(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j | S) d\mathbf{S}_i d\mathbf{S}_j \end{aligned} \quad (4.32)$$

ただし, 式 (4.25), (4.26) を用いて, $W/k_B T$ を次のように近似した.

$$\frac{W}{k_B T} \simeq \frac{\beta}{2} \sum_{i,j} \delta(\mathbf{R}_{ij}) \quad (4.33)$$

また, $P_0(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j | S)$ は, 非摂動鎖において, S を固定したときの \mathbf{S}_i と \mathbf{S}_j の同時分布関数である. さらに, $P_0(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j | S)$ を次のように近似する.

$$P_0(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j | S) = P_{0i}(\mathbf{S}_i | S) P_{0j}(\mathbf{S}_j | S) \quad (4.34)$$

[¶]Stockmayer によるこの対応は若干強引なようにも見えるが, 式 (4.8) の形を導くのに ϕ の 2 次の項までしか考えていないので, 3 体以上の寄与は考慮していないことになり, 2 体クラスター近似と対応している.

構成要素がつながっていることを考慮しない Flory 理論の枠内では, この近似は妥当である. $P_{0i}(\mathbf{S}_i|S)$ は非摂動鎖の S を固定したときの \mathbf{S}_i の分布関数であり, $P_{0i}(\mathbf{S}_i|S)$ の i に関する和は $\rho(\mathbf{r}|S)$ に等しい.

$$\sum_i P_{0i}(\mathbf{S}_i|S) = \rho(\mathbf{r}|S) \equiv \rho(\mathbf{r}) \quad (4.35)$$

式 (4.34) と (4.35) を式 (4.32) に代入すると, 次の表記を得る.

$$\frac{V(S)}{k_B T} = \frac{\beta}{2} \int [\rho(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} \quad (4.36)$$

この表記と式 (4.14) の比較から, 次の対応が導かれる.

$$\beta \leftrightarrow \epsilon^{(2)}(0) V_s^2 / k_B T = 2V_0^{-1} V_s^2 \psi \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right) \quad (4.37)$$

したがって, Flory の結果 (4.19) を二定数理論の z を用いて書くと次のようになる.

$$\alpha^5 - \alpha^3 = (3^{3/2}/2)z = 2.60z \quad (4.38)$$

Flory 理論の導出からも明らかなように, 式 (4.38) は z の大きい領域で成り立つ式であり, $z \rightarrow \infty$ でいわゆる「5 乗則」が導かれる.

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \alpha^5 \propto z \quad (4.39)$$

内挿近似式

摂動展開式は z が小さい場合にしか適用できないので, 実験結果との比較を行うためには, 式 (4.38) のような閉じた形の内挿近似式が望ましい.

元の Flory 式 (4.38) (F, o) は α_R と α_S との区別がなく, また z の小さい領域で摂動展開と一致しない. そこで, α_R と α_S の 1 次摂動係数に合うように係数 2.60 をそれぞれ $4/3$, $134/105$ で置き換えた, 次の変形 Flory 式が提案されている.

$$\alpha_R^5 - \alpha_R^3 = \frac{4}{3}z \quad (\text{F, m}) \quad (4.40)$$

$$\alpha_S^5 - \alpha_S^3 = \frac{134}{105}z \quad (\text{F, m}) \quad (4.41)$$

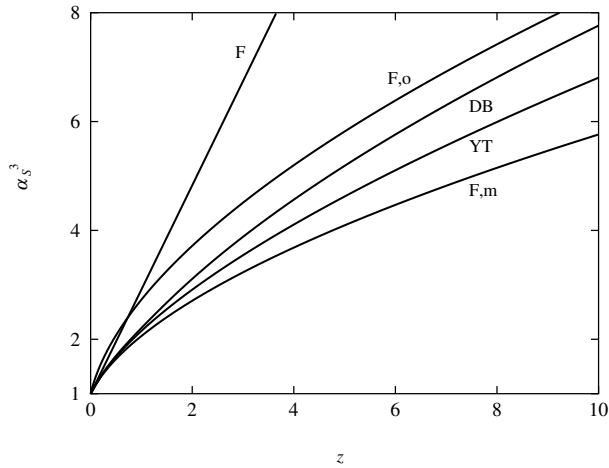


図 4.1 種々の理論による α_S^3 対 z プロット.

しかし、上にも述べたように、Flory 式は z の大きな領域について導かれているので、無理に 1 次摂動係数を合わせると、 z の大きな領域での意味が失われてしまう。

変形 Flory 式の他に、次の Fixman (F)、山川-田中 (YT) の式をはじめ多くの内挿近似式が提案されている。

$$\alpha_S^3 = 1 + 1.914z \quad (\text{F}) \quad (4.42)$$

$$\alpha_S^2 = 0.541 + 0.459(1 + 6.04z)^{0.46} \quad (\text{YT}) \quad (4.43)$$

Flory 式が 5 乗則と呼ばれるのに対して Fixman 式は 3 乗則と呼ばれるが、5 乗則が正しいと考えられている。山川-田中式は 5 乗則に近い。

現在、実際の実験データ解析に用いられているのは次の Domb-Barrett (DB) 式である。

$$\alpha_S^2 = \left[1 + 10z + \left(\frac{70\pi}{9} + \frac{10}{3} \right) z^2 + 8\pi^{3/2} z^3 \right]^{2/15} \times [0.933 + 0.067 \exp(-0.85z - 1.39z^2)] \quad (\text{DB}) \quad (4.44)$$

Domb-Barrett 式は格子上の自己回避鎖について得られている次の数値結

果と 2 次摂動式を内挿したものである.

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \alpha_S^5 = 2.98z$$

図 4.1 に, 以上の式を用いて計算した α_S^3 対 z プロットを示す. Flory 式を除く四つの式はいずれも正しい 1 次摂動係数を与えるので, z の小さい領域で互いに近い値をとる. z の大きな領域では, 実験値に近いといわれている Domb-Barrett 式と Flory 式の挙動が似通っている. また, 3 乗則の Fixman 式の挙動は他のものと大きく異なっている.

4.1.3 高分子繰り込み群理論

二定数理論と同様, 隣り合う構成要素間の結合が式 (4.28) のガウスバネであるようなモデルに基づいている. $n \gg 1$ のガウス鎖のように自己相似構造を持つ系では, $\langle R^2 \rangle$ のような物理量は系を記述する長さのスケールの選び方によらないこと (スケール変換普遍性) を基本仮説として, $n \rightarrow \infty$ の極限における物理量の n 依存性を導きだしている. 理論から得られる主な結果は, 次のような関係式である.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle R^2 \rangle \propto n^{2\nu} \quad (4.45)$$

指数 ν は, 磁性体の臨界指数を求めるのと同様の方法で評価できるが, 空間次元 d の 4 次元からのずれ $\epsilon = 4 - d$ による摂動展開という私の貧弱な数学的素養では遠く及ばない計算手法を用いる. 得られる指数は近似値ではあるものの, Flory 指数の理論的補強にはなっていると思われる.

$n \rightarrow \infty$ の極限における繰り込み群理論の結果を記述するパラメタは, そのままでは直観的な分子パラメタと関係付けることができない. そこで, n の小さい領域の適当な理論結果との橋渡しをするクロスオーバー理論を捻り出すことによって実験結果との比較を可能にしているが, 木に竹を継ぐような話なので省略する. なお, 繰り込み群理論の展開から考えて, それが適用できるのは, 二定数理論よりさらに大きな n の領域である.

4.1.4 準二定数理論

二定数理論は結合数 n の大きい ($n^{-1/2} \ll 1$) ガウス鎖に基づいて導かれているが、実際にはどの程度の分子量 M の実在高分子に適用できるのだろうか。実在高分子を適当な長さの n 個の部分鎖に分け、それぞれを式 (4.28) のガウスバネに対応させるのだが、各部分鎖に含まれる実在の結合数は、非摂動状態の両端間距離がガウス分布に従う程度に十分大きくなくてはならない。そのような結合数の値として、部分鎖の $\langle R^2 \rangle_0$ あるいは $\langle S^2 \rangle_0$ が結合数に比例するような最小の値を選ぶことにすると、図 1.1 から数百程度と見積もられる。また、 n を小さ目に見積もって百程度 ($n^{-1/2} \sim 0.1$) とすると、実在高分子鎖は少くとも数万の結合を持つ必要がある。例として PS を考えると、 M は百万程度になる。対象が屈曲性高分子であっても、二定数理論の適用は非常に M の大きい領域に限られることになる。また、非摂動鎖の挙動がガウス鎖で記述できない半屈曲性高分子に対して二定数理論が適用できないことは明らかである。 M がそれ程大きくない屈曲性高分子や半屈曲性高分子の分子内排除体積効果は、以下に説明する準二定数理論で記述できる。

準二定数理論は、HW 鎖の上に 2 体クラスター積分が β のビーズを間隔 a で並べたモデルに基づいている。非摂動鎖モデルをガウス鎖から HW 鎖に換えることで、二定数理論の基本仮定 (i) は要らなくなるが、準二定数理論においても仮定 (ii), (iii) は依然必要である。

そのような排除体積モデルを用いて膨張因子を評価すると、膨張因子は高分子-溶媒の種類によらず次のように定義される修正排除体積パラメタ (scaled excluded-volume parameter) \tilde{z} のみの関数となる。

$$\tilde{z} = (3/4)K(\lambda L)z \quad (4.46)$$

L は HW 鎖の全鎖長であり、 K は還元鎖長 λL のみの関数である。また、 z は HW 鎖のモデルパラメタを用いて再定義された排除体積パラメタである。

$$z = (3/2\pi)^{3/2}(\lambda B)(\lambda L)^{1/2} \quad (4.47)$$

さらに、長さの次元を持つ B は次のように定義される排除体積強度である。

$$B = \beta/a^2 c_\infty^{3/2} \quad (4.48)$$

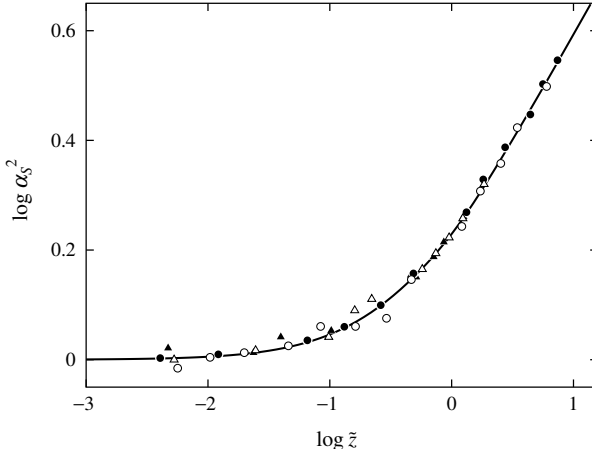


図 4.2 α_S^2 対 z 両対数プロット: (○) a-PS / トルエン, 15.0 °C; (●) a-PaMS / トルエン, 25.0 °C; (△) a-PMMA / アセトン, 25.0 °C; (▲) i-PMMA / アセトン, 25.0 °C.

屈曲性高分子といっても局所的にはそれほど屈曲性に富んでいるわけではないので、長さが短くなってくると、構成要素間が重なり合う確率がガウス鎖から予想されるより小さくなるので、二定数理論では排除体積効果を過大に評価することになる。 $K(\lambda L)$ はそのような効果を考慮するためのクロスオーバー関数であり、次のように与えられる。

$$\begin{aligned}
 K(L) &= \frac{4}{3} - \frac{2.711}{L^{1/2}} + \frac{7}{6L} && \text{for } L > 6 \\
 &= \frac{1}{L^{1/2}} \exp\left(-\frac{6.611}{L} + 0.9198 + 0.03516 L\right) && \text{for } L \leq 6
 \end{aligned} \tag{4.49}$$

$\lambda L \rightarrow \infty$ (ガウス鎖極限) では $K \rightarrow 4/3$, すなわち $z \rightarrow z$ となり, TP 理論に一致する. 一方, $\lambda L \rightarrow 0$ (棒極限) では $K \rightarrow 0$, すなわち $z \rightarrow 0$ となり分子内排除体積効果はなくなる. このように, K は分子内排除体積効果に対する鎖の固さの影響を表す関数である. 各膨張因子の関数形としては, 二定数理論の枠内で導かれた結果において z を z で置き換えたものを用いればよい.

図 4.2 に代表的な屈曲性高分子の良溶媒中における α_S^2 対 \tilde{z} 両対数プロットを示す。実線は Domb-Barrett 式 (4.44) において z を \tilde{z} とした理論値である。高分子-溶媒の種類によらず α_S^2 が \tilde{z} のみの関数であることが分かる。

4.2 第2ビリアル係数

滲透圧 π を質量濃度 c 用いて次のように展開する。

$$\pi = RT \left(\frac{1}{M} c + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \cdots \right) \quad (4.50)$$

A_2 , A_3 はそれぞれ第 2, 第 3 ビリアル係数である。Flory-Huggins の格子理論から導かれた混合自由エネルギー ΔG の表記 (4.9) を用いて π を書くと次のようになる

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_0}{V_0^0} = -\frac{RT}{V_0^0} [\ln(1-\phi) + (1-x^{-1})\phi + \chi\phi^2] \quad (4.51)$$

V_0^0 は純溶媒のモル体積であり, ϕ はこれまで同様溶質高分子の体積分率である。 $\phi = \bar{v}c$ であり, $\bar{v} = xV_0^0/M$ であることを用いて, 式 (4.51) 右辺を c で展開して式 (4.50) と比較すると, A_2 は次のように書ける。

$$A_2 = \frac{\bar{v}^2}{V_0^0} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \quad (4.52)$$

このように導かれた A_2 は M に依らない一定の値となり, 実験結果を説明できない。これは, Flory-Huggins 理論で用いられている, 高分子の構成要素が一様に分布するという平均場近似が, 構成要素が存在する領域とそうでない領域の不均一性が顕著になる稀薄溶液では成り立たないことを考えれば当然のことである。

そのような不均一性の影響は Flory 自身によって考察されており, 高分子の重心を中心とする球の内部に構成要素が一様に分布したモデルに基づいて, M の増加に伴って良溶媒中の A_2 が減少することが示されたが, 実験結果の定量的な説明には至らなかった⁷。ほぼ同じ時期, Zimm は, 多成分系に関する McMillan-Mayer 理論を基にして, 構成要素がつながっていることを考慮した摂動理論を提出した⁸。ここでは, その Zimm 理論とそれに続く理論を紹介するが, それに先立ち A_2 の一般的表記を与える。

4.2.1 基礎理論

A_2 は McMillan–Mayer の表記法を用いて次のように書かれる².

$$A_2 = \frac{N_A}{2VM^2} \int F_1(1) F_1(2) \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{W_{12}(1,2)}{k_B T} \right] \right\} d(1,2) \quad (4.53)$$

V は溶液の体積であり, $F_1(\alpha)$ は高分子鎖 α ($\alpha = 1, 2$) の 1 体分布関数を表す. $F_1(\alpha)$ の変数である数字 α は高分子鎖 α の全座標を象徴的に表す. $n+1$ 個の構成要素からなる 2 本のガウス鎖 1, 2 の場合を例に具体的に書けば, $(\alpha) = \{\mathbf{r}_{n+1\alpha}\} = (\mathbf{r}_{0\alpha}, \mathbf{r}_{1\alpha}, \dots, \mathbf{r}_{n\alpha})$ ($\alpha = 1, 2$) である. それに対応して, 体積素 $d(1,2)$ は二つの高分子の全座標空間の体積素を表し, $d(1,2) = d(1)d(2)$, $d(\alpha) = d\mathbf{r}_{0\alpha} d\mathbf{r}_{1\alpha} \dots d\mathbf{r}_{n\alpha}$ である. なお, $F_1(\alpha)$ は次の規格化条件を満たす.

$$\frac{1}{V} \int F_1(\alpha) d(\alpha) = 1 \quad (4.54)$$

また, $W_{12}(1,2)$ は高分子 1, 2 間の全分子間排除体積ポテンシャルを表し, 式 (4.23) で与えられるガウス鎖の分子内排除体積ポテンシャルの場合と同様に, 構成要素間に働く 2 体ポテンシャル w の重ね合わせで与えられると仮定すると, 次のように書かれる.

$$W_{12}(1,2) = \sum_{i_1=0}^n \sum_{i_2=0}^n w(\mathbf{R}_{i_1 i_2}) \quad (4.55)$$

ここで, $\mathbf{R}_{i_1 i_2} = \mathbf{r}_{i_2} - \mathbf{r}_{i_1}$ である.

4.2.2 二定数理論

式 (4.53) の規格化条件を満たす 1 体分布関数 $F_1(1)$ と式 (4.22) で与えられる分布関数 $P(\{\mathbf{r}_{n+1}\})$ の間には次の関係が成り立つ.

$$V^{-1} F_1(1) = P(\{\mathbf{r}_{n+1}\})$$

したがって, 式 (4.53) の A_2 は分子間および分子内の 2 体ポテンシャル w に付随する Mayer f -関数を用いて展開でき, 2 体クラスター近似 (4.26), ガウス結合近似 (4.28) を用いて $n \gg 1$ の条件下で計算を行うと, 膨張因子の場合と同様, A_2 は z を用いて書き表すことができる.

摂動理論

A_2 は次のように書くことができる.

$$A_2 = \frac{N_A N^2 \beta}{2M^2} h(z) \quad (4.56)$$

ここで, $h(z)$ は z のみの関数であり, 分子内ならびに分子間排除体積を全て考慮した摂動展開は次のように与えられる.

$$h(z) = 1 - 2.865z + 14.278z^2 - \dots \quad (4.57)$$

一方, 分子間排除体積のみを考慮した場合, $h(z)$ の摂動展開は次のようになる.

$$h(z) = 1 - 2.865z + 9.202z^2 - \dots \quad (4.58)$$

分子間排除体積のみを考慮した式 (4.58) は, そのままでは余り意味を持たないが, 以下のような分子内排除体積の近似的取扱いと組み合わせることを実用的な意味を持つ.

分子内排除体積のある 1 本のガウス鎖の $F_1(1)$ を, 有効結合長 $\bar{l} = l\alpha_S$ の非摂動ガウス鎖のもので近似する.

$$F_1(1) \simeq \prod_{i_1=1}^n \tau(\bar{l}_{i_1}) \quad (4.59)$$

このとき, A_2 の摂動展開は式 (4.56), (4.58) の z を次のように定義される \bar{z} で置き換えたものになる (附録 4.B).

$$\bar{z} = z/\alpha_S^3 \quad (4.60)$$

式 (4.30) で与えられる α_S^2 の摂動展開を式 (4.58), (4.60) に代入すると, $h(\bar{z})$ は次のようになる.

$$h(\bar{z}) = 1 - 2.865z + 14.686z^2 - \dots$$

z^2 の係数の値は式 (4.57) のものとほぼ一致するので, 式 (4.59) の近似は悪くはないと考えられる.

A_2 は次のように表記されることが多い.

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A \frac{\langle S^2 \rangle^{3/2}}{M^2} \Psi \quad (4.61)$$

ここで定義された Ψ は貫入関数 (interpenetration function) と呼ばれる. 式 (4.56), (4.58), (4.60) から Ψ は次のように書ける.

$$\Psi = \bar{z} h(\bar{z}) \quad (4.62)$$

$h(\bar{z})$ に掛かる \bar{z} は, Ψ に掛かる因子を式 (4.61) のように整理した際に現れたもので, 分子内排除体積の取扱いが近似的かどうかによって現れたものではない. したがって, 分子内排除体積を明示的に考慮して評価した $h(z)$ を用いる場合, Ψ は式 (4.62) ではなく次のように書かれる.

$$\Psi = \bar{z} h(z)$$

2 体クラスター近似に基づく二定数理論では, $\beta = 0$ のときに分子間および分子内排除体積は同時になくなり, 全ての膨張因子は 1, A_2 は 0 となる.

内挿近似式

A_2 に関しても, z の大きな領域にも適用できる閉じた形の内挿近似式が提案されている. 歴史的には, 高分子間の相互作用ポテンシャルをガウス関数で近似し (Flory-Krigbaum potential⁹), 得られた $h(z)$ を数値的に内挿した (Orofino-Flory¹⁰) FKO 式, 近似的に摂動展開の総和をとった倉田-山川 (KY) 式^{11,12} などがある.

$$\Psi = [\ln(1 + 2.30 \bar{z})]/2.30 \quad (\text{FKO}) \quad (4.63)$$

$$\Psi = [1 - (1 + 3.903 \bar{z})^{-0.4683}]/1.828 \quad (\text{KY}) \quad (4.64)$$

最近の実験データ解析には次の Barrett (B) 式¹³ が用いられることが多い.

$$\Psi = \bar{z} (1 + 14.3 z + 57.3 z^2)^{-0.2} \quad (\text{B}) \quad (4.65)$$

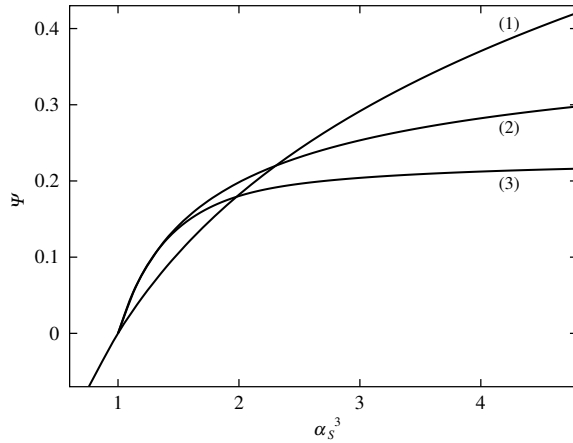


図 4.3 組み合わせ (1)~(3) の Ψ 対 α_S^3 プロット.

Barrett 式は, α_S に対する Domb-Barrett 内挿近似式に準じ, 格子上の自己回避鎖について得られている $\lim_{z \rightarrow \infty} h(z) = \text{const. } z^{-0.4}$ の数値結果と $h(z)$ の 1 次摂動式を内挿したものである. したがって, 分子内排除体積を明示的に考慮した結果である.

二定数理論では α_S も Ψ も z のみの関数となるので, Ψ 対 α_S プロットは高分子-溶媒の組み合わせによらない普遍関数に従うことになる. 実際には Ψ 対 α_S^3 プロットで実験と理論の比較が行われてきた. 理論値を計算するには, 同じ仮定に基づく α_S と Ψ の理論を組み合わせる必要があるが, ここでは以下の三つの組み合わせを考える.

- (1) Ψ (FKO) — α_S (F,o)
- (2) Ψ (KY) — α_S (YT)
- (3) Ψ (B) — α_S (DB)

図 4.3 にこれら三つの理論結果を示す.

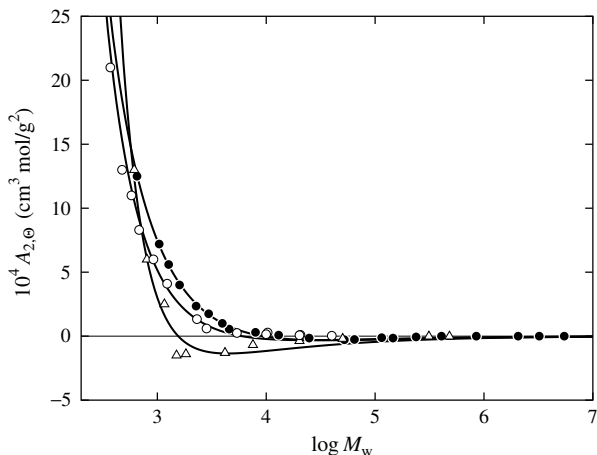


図 4.4 Θ 状態における A_2 : (O) a-PS / シクロヘキサン, 34.5 °C (Θ); (●) a-P α MS / シクロヘキサン, 30.5 °C (Θ); (Δ) a-PMMA / アセトニトリル, 44.0 °C (Θ).

4.2.3 高分子の末端の影響と固さおよび局所形態の影響

上にも述べたように、二定数理論からは排除体積がなくなる Θ 状態において M によらず $A_2 = 0$ であることが予想される。しかし、図 4.4 から分かるように、典型的な屈曲性高分子においても、 $M_w \lesssim 10^4$ の領域では $A_2 \neq 0$ である。これは、高分子の末端の影響によるものと考えられている¹⁴。一般に、高分子の重合開始末端基や重合停止末端基は繰り返し単位とは化学構造が異なるので、両末端部間および末端部と中央部の構成要素との間の相互作用は中心部の構成要素間とは異なる。また、末端基と繰り返し単位の化学構造が同じであっても、末端部は片隣にしか構成要素が結合していないため、他の構成要素を排除する有効体積が中央部の構成要素に比べて大きく、中心部の構成要素間の相互作用とは異なる。中心部の構成要素間の相互作用が見掛け上なくなる Θ 状態においても、両末端部間および末端部と中央部の構成要素との間の相互作用は残り、 M が小さくなるとその影響が顕著になる。末端の影響は M^{-1} に比例して小さくなるので、通常 $M \gtrsim 10^4$ では無視することができる。なお、このような末

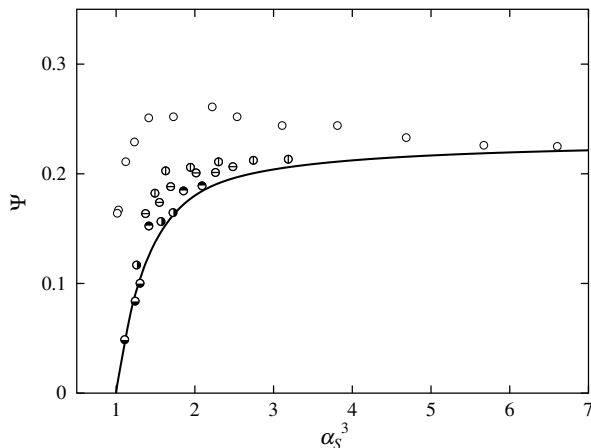


図 4.5 a-PαMS の Ψ 対 α_S^3 プロット: (O) トルエン, 25.0 °C; (⊕) 4-*tert*-ブチルトルエン, 25.0 °C; (⊖) *n*-塩化ブチル, 25.0 °C; (⊙) シクロヘキサン, 55.0 °C; (●) シクロヘキサン, 45.0 °C; (◐) シクロヘキサン, 35.0 °C.

端の影響は $\langle S^2 \rangle$ の場合には問題にならない. 節 3.1.4 でも述べたように, M が小さくなると 1 本の高分子の末端部同士が重なり合う確率が小さくなるからである.

末端の影響の寄与を取り除いた A_2 を評価できれば, それから評価される Ψ は α_S の普遍関数となるはずであるが, 実際の実験結果はそうはなっていない. 例として, 図 4.5 に種々の溶媒中における a-PαMS の Ψ 対 α_S^3 プロットを示す. Ψ と α_S^3 の関係が溶媒に依存することは一目瞭然である. すなわち, 通常の M の領域では, Ψ に対して二定数理論も準二定数理論も成り立たない. これは, 高分子の固さと局所形態の影響によるもので, 二定数理論が $M \rightarrow \infty$ における極限則であることが示されている¹⁴.

4.3 第 3 ビリアル係数と非摂動状態の再考察

式 (4.53) に対応して A_3 は次のように書かれる².

$$A_3 = -\frac{N_A^2}{3VM^3} \int \frac{g_2(1,2) g_2(2,3) g_2(3,1)}{F_1(1) F_1(2) F_1(3)} d(1,2,3) \\ - \frac{N_A^2}{VM^3} \int \frac{g_2(1,2) g_2(1,3)}{F_1(1)} d(1,2,3) + 4A_2^2 M \quad (4.66)$$

ここで, $g_2(1,2)$ は次のように定義される関数である.

$$g_2(1,2) = -F_1(1) F_1(2) \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{W_{12}(1,2)}{k_B T} \right] \right\} \quad (4.67)$$

なお, 式 (4.66) の表記を導く際に, 3 体平均力ポテンシャルに対する重ね合わせ近似が用いられている. 膨張因子, A_2 の場合と同様, Mayer f -関数を用いて摂動展開を行うと, A_3 を評価するためには, 2 体クラスター積分のみならず次のように定義される 3 体クラスター積分 β_3 を考慮する必要性が顕在化する.

$$\beta_3 = - \int' \chi_{i_1 i_2} \chi_{i_2 i_3} \chi_{i_3 i_1} d\mathbf{R}_{i_1 i_2} d\mathbf{R}_{i_2 i_3} d\mathbf{R}_{i_3 i_1} \quad (4.68)$$

ただし, $\int' \dots$ は $d\mathbf{R}_{i_1 i_2} + d\mathbf{R}_{i_2 i_3} + d\mathbf{R}_{i_3 i_1} = 0$ の条件下で積分を行うことを意味する.

実をいうと, この β_3 は, 膨張因子, A_2 の摂動展開にも現れるのだが, 2 体クラスター近似の下で全て無視したものである. 例えば, 式 (4.25) において, 式 (4.68) のようなクラスターは除外されている. もし, そのように β_3 が無視できるのなら, $\alpha_S = 1$, $A_2 = 0$ の Θ 状態において $A_3 = 0$ でなければならない. しかし, 図 4.6 に示すように, 自然はそう都合よくはできていないようである. それでは, Θ 状態を $\beta = 0$ に対応させたこれまでの解釈はどうなるのであろうか. その疑問に対する答もすでに 1966 年に準備されている¹⁶.

β_3 を考慮して膨張因子と A_2 の摂動展開を行うと, 一次摂動項への寄与は次式で定義される有効 2 体クラスター積分 β' に繰り込める部分とそれ以外の残余の部分に分けることができる.

$$\beta' = \beta + \text{const.} \beta_3 \quad (4.69)$$

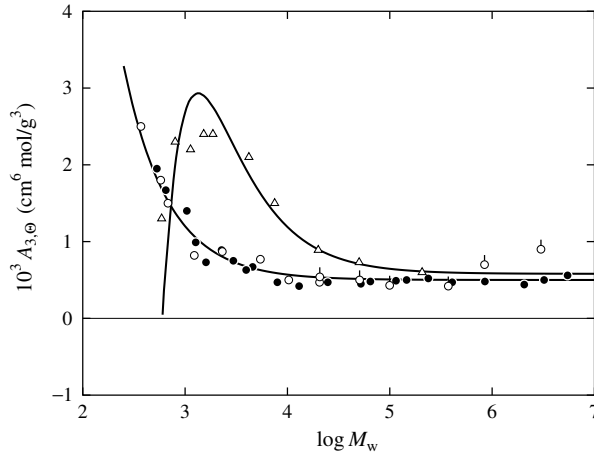


図 4.6 Θ 状態における A_3 : (O) a-PS / シクロヘキサン, 34.5 °C (Θ); (Δ) a-PS / シクロヘキサン, 34.5 °C (Θ) (中村ら¹⁵); (●) a-P α MS / シクロヘキサン, 30.5 °C (Θ); (Δ) a-PMMA / アセトニトリル, 44.0 °C (Θ).

さらに、残余の部分は n が大きくなると無視できる。したがって、 $\beta = 0$ ではなく $\beta' = 0$ が Θ 状態に対応すると解釈し直せば、 n の大きな領域における二定数理論の枠組みは保持される。一般に $\beta = 0$ のとき $\beta_3 > 0$ である。したがって、 $\beta = 0$ となるだけでは β_3 の斥力が残るので非摂動状態は実現されない。正值の β_3 を打ち消すように、 β が適当な負値をとったときに、 β_3 の斥力と β の引力が丁度釣り合って非摂動状態が実現される。その釣り合いを $n \rightarrow \infty$ の極限で評価したのが式 (4.69) である。このような解釈は、高分子繰り込み群理論の3重臨界点の解釈と本質的に同等である⁴。

n が小さくなると、二つの構成要素が重なり合う確率より三つの構成要素が重なり合う確率の方が早く小さくなるので、 β の引力が β_3 の斥力に勝ようになる。その結果、 $\langle S^2 \rangle$ は小さく、 A_2 は負になると予想されるが、 $\langle S^2 \rangle$ についてはその程度が小さいため実験的な検出は不可能であると考えられており⁴、実際にもそのような兆候は報告されていない。一方、 A_2 に関しては、 M の大きな領域で $A_2 = 0$ となる温度において、 M を小

さくすると A_2 が小さな負値となることが報告されているが、 β_3 の影響と考えられる。図 4.4 において、 $M_w \sim 10^5$ 辺りで A_2 が幾分負になっているのがそうである。

4.A 広がりの摂動計算

式 (4.28) のガウス結合を用いると、 \mathbf{R}_{ij} の分布関数 $P(\mathbf{R}_{ij})$ は次のように書かれる。

$$P(\mathbf{R}_{ij}) = Z^{-1} \int \left[\prod_{k=1}^n \tau(\mathbf{l}_k) \right] \exp(-W/k_B T) d\{\mathbf{l}_n\} / d\mathbf{R}_{ij} \quad (4.A.1)$$

ただし、 Z は次のように与えられる。

$$Z = \int \left[\prod_{j=1}^n \tau(\mathbf{l}_j) \right] \exp(-W/k_B T) d\{\mathbf{l}_n\} \quad (4.A.2)$$

また、 \mathbf{R}_{ij} , \mathbf{R}_{kl} , \dots , \mathbf{R}_{uv} に関する非摂動同時分布関数 $P_0(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{R}_{kl}, \dots, \mathbf{R}_{uv})$ は次のように与えられる。

$$P_0(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{R}_{kl}, \dots, \mathbf{R}_{uv}) = \int \left[\prod_{j=1}^n \tau(\mathbf{l}_j) \right] d\{\mathbf{l}_N\} / d\mathbf{R}_{ij} d\mathbf{R}_{kl} \dots d\mathbf{R}_{uv} \quad (4.A.3)$$

式 (4.A.1) に Mayer f -関数を用いた摂動展開 (4.25) を代入し、式 (4.A.3) を用いると、 $P(\mathbf{R}_{ij})$ に対する次の摂動展開を得る。

$$\begin{aligned} P(\mathbf{R}_{ij}) = Z^{-1} & \left[P_0(\mathbf{R}_{ij}) + \sum \int \chi_{kl} P_0(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{R}_{kl}) d\mathbf{R}_{kl} \right. \\ & \left. + \sum \sum \int \chi_{kl} \chi_{pq} P_0(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{R}_{kl}, \mathbf{R}_{pq}) d\mathbf{R}_{kl} d\mathbf{R}_{pq} + \dots \right] \end{aligned} \quad (4.A.4)$$

2 体クラスター近似 (4.26) を用いると、式 (4.A.4) は次のようになる。

$$\begin{aligned} P(\mathbf{R}_{ij}) = Z^{-1} & \left[P_0(\mathbf{R}_{ij}) - \beta \sum P_0(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{0}_{kl}) \right. \\ & \left. + \beta^2 \sum \sum P_0(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{0}_{kl}, \mathbf{0}_{pq}) + \dots \right] \end{aligned} \quad (4.A.5)$$

Z は次のように与えられる.

$$Z = 1 - \beta \sum P_0(\mathbf{0}_{kl}) + \beta^2 \sum \sum P_0(\mathbf{0}_{kl}, \mathbf{0}_{pq}) + \cdots \quad (4.A.6)$$

ここで, $\mathbf{0}_{kl}, \mathbf{0}_{pq}, \cdots$ はそれぞれ $\mathbf{R}_{kl} = \mathbf{0}, \mathbf{R}_{pq} = \mathbf{0}, \cdots$ を表す. Z^{-1} の β 展開を式 (4.A.5) に代入すると, $P(\mathbf{R}_{ij})$ は次のように書ける.

$$\begin{aligned} P(\mathbf{R}_{ij}) &= P_0(\mathbf{R}_{ij}) + \beta \sum_{k < l} Q_0(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{0}_{kl}) \\ &\quad - \beta^2 \sum_{\substack{k < l \\ p < q \\ k < p}} Q_0(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{0}_{kl}, \mathbf{0}_{pq}) + \cdots \end{aligned} \quad (4.A.7)$$

$Q_0(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{0}_{kl}), Q_0(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{0}_{kl}, \mathbf{0}_{pq})$ はそれぞれ次のように与えられる.

$$\begin{aligned} Q_0(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{0}_{kl}) &= P_0(\mathbf{R}_{ij}) P_0(\mathbf{0}_{kl}) - P_0(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{0}_{kl}) \\ Q_0(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{0}_{kl}, \mathbf{0}_{pq}) &= P_0(\mathbf{R}_{ij}) P_0(\mathbf{0}_{kl}, \mathbf{0}_{pq}) - P_0(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{0}_{kl}, \mathbf{0}_{pq}) \\ &\quad + P_0(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{0}_{kl}) P_0(\mathbf{0}_{pq}) + P_0(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{0}_{pq}) P_0(\mathbf{0}_{kl}) \\ &\quad - 2P_0(\mathbf{R}_{ij}) P_0(\mathbf{0}_{kl}) P_0(\mathbf{0}_{pq}) \end{aligned} \quad (4.A.8)$$

式 (4.A.7) において $i = 0, j = N$ と置くと $P(\mathbf{R})$ となり, それを用いて $\langle R^2 \rangle$ を評価することができる. また, $P(\mathbf{R}_{ij})$ を用いて $\langle R_{ij}^2 \rangle$ が, さらにそれを用いて $\langle S^2 \rangle$ が評価できる.

式 (4.A.8) に現れる非摂動同時分布関数 P_0 の表記を以下のように導く (Wang-Uhlenbeck の定理). 式 (4.28) で与えられるガウス結合の線形結合 Φ_p ($p = 1, \cdots, s$) を考える.

$$\Phi_p = \sum_{j=1}^n \psi_{pj} \mathbf{l}_j \quad (4.A.9)$$

Φ_1, \cdots, Φ_s の同時分布関数 $P_0(\Phi_1, \cdots, \Phi_s)$ は形式的に次のように書くことができる.

$$P(\Phi_1, \cdots, \Phi_s) = \int \left[\prod_{p=1}^s \delta \left(\Phi_p - \sum_{j=1}^n \psi_{pj} \mathbf{l}_j \right) \right] \left[\prod_{k=1}^n \tau(\mathbf{l}_k) d\mathbf{l}_k \right] \quad (4.A.10)$$

$P_0(\Phi_1, \dots, \Phi_s)$ の Fourier 変換 $I_0(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_s)$ を考える.

$$I_0(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_s) = \int P_0(\Phi_1, \dots, \Phi_s) \left[\prod_{p=1}^s e^{i\mathbf{k}_p \cdot \Phi_p} d\Phi_p \right] \quad (4.A.11)$$

式 (4.A.11) に式 (4.A.10) を代入して $\{\Phi_s\}$ について積分すると次式を得る.

$$\begin{aligned} I_0(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_s) &= \int \left\{ \exp \left[i\mathbf{k}_p \cdot \left(\sum_{j=1}^n \psi_{pj} \mathbf{l}_j \right) \right] \right\} \left[\prod_{k=1}^n \tau(\mathbf{l}_k) d\mathbf{l}_k \right] \\ &= \left(\frac{3}{2\pi l^2} \right)^{3n/2} \prod_{j=1}^n \int \exp \left[-\frac{3}{2l^2} \mathbf{l}_j \cdot \mathbf{l}_j \right. \\ &\quad \left. + i \left(\sum_{p=1}^s \psi_{pj} \mathbf{k}_p \right) \cdot \mathbf{l}_j \right] d\mathbf{l}_j \end{aligned} \quad (4.A.12)$$

さらに, $\{\mathbf{l}_n\}$ について積分を行うと, $I_0(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_s)$ は次のように書かれる.

$$I_0(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_s) = \exp \left(-\frac{l^2}{6} \sum_{p=1}^s \sum_{q=1}^s C_{pq} \mathbf{k}_p \cdot \mathbf{k}_q \right) \quad (4.A.13)$$

ここで, C_{pq} は次のように定義される $s \times s$ の対称行列 \mathbf{C} の pq 要素である.

$$C_{pq} = \sum_{j=1}^n \psi_{pj} \psi_{qj} \quad (4.A.14)$$

式 (4.A.13) の Fourier 逆変換を求めると, 次の結果を得る^{||}.

$$P_0(\Phi_1, \dots, \Phi_s) = \left(\frac{3}{2\pi l^2} \right)^{3s/2} C^{-3/2} \exp \left(-\frac{3}{2l^2 C} \sum_{p=1}^s \sum_{q=1}^s C^{pq} \Phi_p \cdot \Phi_q \right) \quad (4.A.15)$$

C^{pq} は C_{pq} の余因子であり, C は \mathbf{C} の行列式である. 式 (4.A.15) の結果において, $\Phi_1 = \mathbf{R}$, $\Phi_2 = \mathbf{R}_{ij}$, $\Phi_3 = \mathbf{R}_{kl}$, \dots のように置き換えを行うと, $P(\mathbf{R})$ の計算に必要な $P_0(\mathbf{R}, \mathbf{R}_{ij}, \mathbf{R}_{kl}, \dots)$ が得られ, その $P(\mathbf{R})$ を用いて $\langle R^2 \rangle$ の摂動展開が得られる.

^{||} 式 (4.A.13) 右辺の 2 重和が正值 2 次形式であると仮定して, 対角化して積分を行う.

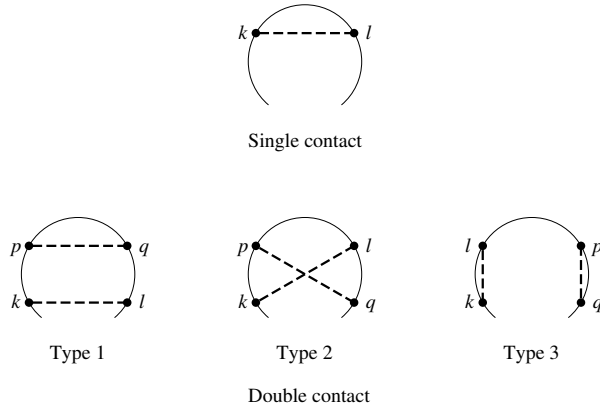


図 4.7 $\langle R^2 \rangle$ の 2 次摂動計算に必要なクラスター図形.

$\langle R^2 \rangle$ の 2 次摂動計算に必要な行列 \mathbf{C} の対角要素 C_{11} , C_{22} , C_{33} はそれぞれ鎖全体と部分鎖 $i \rightarrow j$, $k \rightarrow l$ に含まれるガウス結合の数を表し, また例えば非対角要素 C_{23} は二つの部分鎖 $i \rightarrow j$, $k \rightarrow l$ の共通部分に含まれるガウス結合の数を表す. したがって, 行列 \mathbf{C} は次のように書かれる.

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} n & l-k & q-p & \cdots \\ l-k & l-k & D_1 & \cdots \\ q-p & D_1 & q-p & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (4.A.16)$$

ただし, D_1 は二つの部分鎖の相対位置によって表記が変わるが, 図 4.7 に示したクラスター図形を用いて考えると分かり易い.

$$\begin{aligned} D_1 &= q-p & (\text{type 1}) \\ &= l-p & (\text{type 2}) \\ &= 0 & (\text{type 3}) \end{aligned} \quad (4.A.17)$$

以上のように導かれた $P_0(\mathbf{R}, \mathbf{R}_{ij})$, $P_0(\mathbf{R}, \mathbf{R}_{ij}, \mathbf{R}_{kl})$ を用いて α_R^2 を計算すると, 次のようになる.

$$\alpha_R^2 = 1 + C_1 z - C_2 z^2 + \cdots \quad (4.A.18)$$

展開係数 C_1 , C_2 はそれぞれ次のように与えられる.

$$C_1 = n^{-3/2} \sum_{k < l} (l - k)^{-1/2} \quad (4.A.19)$$

$$C_2 = n^{-2} \sum_{\substack{k < l \\ p < q \\ k < p}} \left\{ \frac{(l - k)(q - p)[2D_1 - (l - k) - (q - p)]}{[(l - k)(q - p) - D_1^2]^{5/2}} \right. \\ \left. + (l - k)^{-1/2}(q - p)^{-3/2} + (l - k)^{-3/2}(q - p)^{-1/2} \right\} \quad (4.A.20)$$

式 (4.A.19), (4.A.20) に含まれる和を積分で置き換え, $\mathcal{O}(n^{-1/2})$ 以下の項を無視すると, C_1 , C_2 は次のようになる.

$$C_1 = \frac{4}{3} \\ C_2 = \frac{16}{3} - \frac{28}{27}\pi$$

同様に, α_S^2 について計算を行えば式 (4.30) の結果を得る.

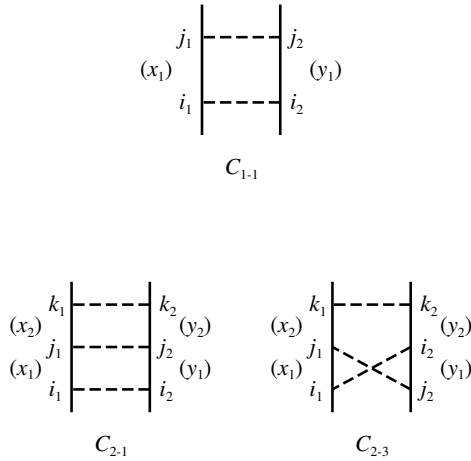
4.B 第2ビリアル係数の摂動計算

式 (4.53) において分子間排除体積ポテンシャルの部分摂動展開すると A_2 は次のように書ける.

$$A_2 = -\frac{N_A}{2VM^2} \int F_1(1) F_1(2) \\ \times \left(\sum_{i_1, i_2} \chi_{i_1 i_2} + \sum_{i_1, i_2} \sum_{j_1, j_2} \chi_{i_1 i_2} \chi_{j_1 j_2} + \cdots \right) d(1, 2) \quad (4.B.1)$$

ここでは, 簡単のために分子内相互作用を近似的に取り入れた式 (4.59) を用いた計算を示す. 式 (4.B.1) は次のようになる.

$$A_2 = \frac{N_A n^2 \beta}{2M^2} \left[1 - \beta n^{-2} \sum P(\mathbf{0}_{j_1 j_2})_{i_1 i_2} \right. \\ \left. + \beta^2 n^{-2} \sum P(\mathbf{0}_{j_1 j_2}, \mathbf{0}_{k_1 k_2})_{i_1 i_2} - \cdots \right] \quad (4.B.2)$$

図 4.8 A_2 の 2 次摂動計算に必要なクラスター図形.

ここで, $P(\cdots)_{i_1 i_2}$ は 2 本のガウス鎖 1, 2 のそれぞれ i_1 番目と i_2 番目の構成要素が重なったとき, さらに s 組の構成要素が重なる確率を表す (図 4.8 参照). 前節で説明した Wang-Uhlenbeck の定理を用いると, $P(\mathbf{0}_{j_1 j_2}, \mathbf{0}_{k_1 k_2}, \cdots)_{i_1 i_2}$ は次のように評価される.

$$P(0_{j_1 j_2}, \cdots, 0_{t_1 t_2})_{i_1 i_2} = (3/2\pi\bar{a}^2)^{3s/2} C_s^{-3/2} \quad (4.B.3)$$

ここで, $\bar{a} = a\alpha_S$ であり, C_s は $s \times s$ 対称行列の行列式である.

式 (4.B.3) を式 (4.B.2) に代入すると, A_2 は次のように書かれる.

$$A_2 = (N_A n^2 \beta / 2M^2) h(\bar{z}) \quad (4.B.4)$$

$$h(\bar{z}) = 1 - \bar{z} n^{-5/2} \sum C_1^{-3/2} + \bar{z}^2 n^{-3} \sum C_2^{-3/2} - \cdots \quad (4.B.5)$$

$$\bar{z} = z/\alpha_S^3 \quad (4.B.6)$$

高分子 1 の構成要素で高分子 2 の構成要素と重なるものを $i_1 < j_1 < k_1 < \cdots$ とする. それらの構成要素と重なり合う高分子 2 の構成要素番号の序列によって, 重なり合う構成要素が 2 個の場合には $2! = 2$ 種類の, 3 個の

場合には $3! = 6$ 種類のクラスター図形が現れる. 1 次摂動の場合は図 4.8 の C_{1-1} と同等の寄与をするものが一つ, 2 次摂動の場合は C_{2-1} と同等の寄与をするものが一つ, C_{2-2} と同等の寄与をするものが三つあるので, 2 次摂動理論を考える際には図 4.8 の 3 種類のクラスター図形を考え, それぞれの寄与を定数倍すればよい. したがって, 式 (4.B.5) 右辺の和は次のように書ける.

$$\begin{aligned}\sum C_1^{-3/2} &= 2 \sum_{i_1 \leq j_1} \sum_{i_2 \leq j_2} C_{1-1}^{-3/2}, \\ \sum C_2^{-3/2} &= 2 \sum_{i_1 \leq j_1 \leq k_1} \sum_{i_2 \leq j_2 \leq k_2} C_{2-1}^{-3/2} \\ &\quad + 4 \sum_{i_1 \leq j_1 \leq k_1} \sum_{j_2 \leq i_2 \leq k_2} C_{2-3}^{-3/2}\end{aligned}\quad (4.B.7)$$

ここで, C_{1-1} , C_{2-1} , C_{2-2} はそれぞれ次ように定義される.

$$\begin{aligned}C_{1-1} &= x_1 + y_1 \\ C_{2-1} &= \begin{vmatrix} x_1 + y_1 & x_1 + y_1 \\ x_1 + y_1 & x_1 + x_2 + y_1 + y_2 \end{vmatrix} \\ C_{2-3} &= \begin{vmatrix} x_1 + y_1 & x_1 \\ x_1 & x_1 + x_2 + y_2 \end{vmatrix}\end{aligned}\quad (4.B.8)$$

式 (4.B.8) 中, x_i , y_i はそれぞれガウス鎖 1, 2 において, 重なる構成要素の間に含まれるガウス結合の数である (図 4.8 参照).

前節同様, 式 (4.B.7) に含まれる和を積分で置き換え, $\mathcal{O}(n^{-1/2})$ 以下の項を無視すると, 次の結果を得る.

$$h(\bar{z}) = 1 - 2.865\bar{z} + 9.202\bar{z}^2 - \dots \quad (4.B.9)$$

参考文献

1. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **17**, 303 (1949).
2. H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions," Harper and Row, New York (1971). The electronic edition (<http://www.mol-sci.polym.kyoto-u.ac.jp/archives/redbook.pdf>) is available.

3. J. J. Hermans and J. Th. G. Overbeek, *Rec. Trav. Chim.*, **67**, 761 (1948).
4. P.-G. de Gennes, "Scaling Concept in Polymer Physics," Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1979).
5. W. Kuhn, *Kolloid Zeits.*, **68**, 2 (1934).
6. W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.*, **15**, 595 (1955); *Makromol. Chem.*, **35**, 54 (1960).
7. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **13**, 453 (1945).
8. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **14**, 164 (1946).
9. P. J. Flory and W. R. Krigbaum, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1086 (1950).
10. T. A. Orofino and P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1067 (1957).
11. M. Kurata, M. Fukatsu, H. Sotobayashi, and H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **41**, 139 (1964).
12. H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2103 (1968).
13. A. J. Barrett, *Macromolecules*, **18**, 196 (1985).
14. H. Yamakawa, *Macromolecules*, **25**, 1912 (1992).
15. Y. Nakamura, N. Norisuye, and A. Teramoto, *Macromolecules*, **24**, 4904 (1991).
16. H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2606 (1966).

5 章 定常輸送係数

定常剪断流下の液体中では、速度の異なる（薄）層の間に摩擦力が働き、その摩擦力と速度勾配の関係から粘性係数 η が定義される。また、溶液の濃度に差がある場合は溶質分子の移動 — 拡散が起こり、拡散係数 D が定義される。これらは、それぞれ運動量、溶質分子が移動する現象であり、総称して輸送現象 (transport phenomena) と呼ばれる。また、液体の巨視的性質を特徴付ける係数 η , D は（定常）輸送係数 [(steady-state) transport coefficient] と呼ばれる。

この章では、高分子稀薄溶液の η と、稀薄溶液中における溶質高分子の D について考える。稀薄溶液の η で問題となるのは、式 (2.86) のように表現される固有粘度 $[\eta]$ である。それに基づいて $[\eta]$ を計算するには、定常剪断流中にある高分子鎖の構成要素が溶媒（粘性流体）に及ぼす摩擦力を評価する必要がある。それには、稀薄溶液中の高分子鎖がどのように運動しているかを知らなければならない。溶液中の高分子は、溶媒分子との衝突により不規則な熱運動—Brown 運動をする。そのような高分子鎖の分布関数の時間発展は拡散方程式によって記述されるが、それについては次章で考える。ここでは、Kirkwood–Riseman^{1,2} に従い、高分子鎖が「或る運動」をしていると仮定して摩擦力を求め、それを用いて $[\eta]$ と D を評価する。

式 (2.86) では、高分子の構成要素の表面に摩擦力が分布していると考えた。 $[\eta]$, D は、0 章で述べたように、それぞれ有効流体力学的体積、有効流体力学的半径と結び付けられ、分子量が大きい場合、高分子鎖全体の広がり支配されるので、構成要素の詳細は問題とならない。その場合、構成要素が溶媒に及ぼす全摩擦力のみを考えれば十分であり、式 (2.86) 右辺第 2 項は無視してよい。したがって、並進摩擦のみを持つ仮想的な抵抗点—ビーズによって鎖が構成されるビーズ模型 (bead model)、あるいは

は円筒の中心線上に摩擦力が連続分布する**円筒模型** (cylinder model) を用いて $[\eta]$, D を評価できる. 分子量が小さくなると, 構成要素の詳細の影響が無視できなくなる. 特に $[\eta]$ の場合, 有効流体力学的体積への構成要素の体積の寄与が重要になる.

5.1 ビーズ模型

5.1.1 基礎式

$n+1$ のビーズを n 本の結合で順次つないだモデルを考える. ビーズの並進摩擦係数を ζ とする. 外部直角座標系における i 番目のビーズの座標を $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, またその移動速度を \mathbf{u}_i とする. 位置 \mathbf{r}_i における溶媒の流れを \mathbf{v}_i とすると, それに対するビーズの相対速度は $\mathbf{u}_i - \mathbf{v}_i$ であるから, ビーズが溶媒に及ぼす摩擦力 \mathbf{F}_i は次のように書かれる.

$$\mathbf{F}_i = \zeta(\mathbf{u}_i - \mathbf{v}_i) \quad (5.1)$$

\mathbf{v}_i は, 高分子が存在しない場合の溶媒流 \mathbf{v}_i^0 そのものではなく, 他のビーズが溶媒に及ぼす摩擦力 \mathbf{F}_j ($j \neq i$) によって位置 \mathbf{r}_i に生じる摂動流も含み, 次のように書かれる.

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i^0 + \sum_{\substack{j=0 \\ \neq i}}^n \mathbf{T}(\mathbf{R}_{ji}) \cdot \mathbf{F}_j \quad (5.2)$$

ここで, $\mathbf{T}(\mathbf{R}_{ji})$ は, 位置 \mathbf{r}_j に働く摩擦力 \mathbf{F}_j によって位置 \mathbf{r}_i に生じる摂動流を与える, Oseen の流体力学的相互作用テンソル (hydrodynamic interaction tensor) であり, $\mathbf{R}_{ji} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ のみに依存し, 次のように定義される (附録 5.A).

$$\mathbf{T}(\mathbf{R}) = \frac{1}{8\pi\eta_0 R} \left(\mathbf{I} + \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R^2} \right) \quad (5.3)$$

ただし, η_0 は純溶媒の粘性係数であり, $R = |\mathbf{R}|$ である. 式 (5.1) — (5.3) が Kirkwood-Riseman の基礎式である. 高分子を構成する繰返し単位と同程度の大きさを持つ溶媒分子を連続粘性流体で置き換え, それを介して働く流体力学的相互作用の考慮が不可欠であることを最初に指摘した.

式 (5.2) を式 (5.1) に代入すると, \mathbf{F}_i に対する次のような連立方程式が得られる.

$$\mathbf{F}_i = \zeta(\mathbf{u}_i - \mathbf{v}_i^0) - \zeta \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^n \mathbf{T}_{ij} \cdot \mathbf{F}_j \quad (i = 0, 1, \dots, n) \quad (5.4)$$

簡単のため, $\mathbf{T}(\mathbf{R}_{ji}) = \mathbf{T}_{ij}$ と書いた. 対象となる問題に応じて \mathbf{u}_i と \mathbf{v}_i^0 が与えられれば, 連立方程式 (5.4) を解くことにより \mathbf{F}_i を得ることができる.

\mathbf{T}_{ij} は \mathbf{R}_{ji} に依存するので, このままでは, あらゆる高分子鎖の形態について \mathbf{F}_i を求め, それを用いて $[\eta]$ あるいは D を評価し, さらに形態についての平衡平均を行うことになる. そのような手順は, Monte Carlo 法を用いた計算機シミュレーションでは可能だが, 解析的な理論展開では不可能である. そこで, \mathbf{T}_{ij} の代りにその平衡平均 $\langle \mathbf{T}_{ij} \rangle$ を用いる, Oseen テンソルに対する前平均近似 (preaveraging approximation) が用いられる. $\langle \mathbf{T}_{ij} \rangle$ は次のように書くことができる.

$$\langle \mathbf{T}_{ij} \rangle = (6\pi\eta_0)^{-1} \langle R_{ij}^{-1} \rangle \mathbf{I} \quad (5.5)$$

その場合, 連立方程式 (5.4) は次のようになる.

$$\mathbf{F}_i = \zeta(\mathbf{u}_i - \mathbf{v}_i^0) - \frac{\zeta}{6\pi\eta_0} \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}} \langle R_{ij}^{-1} \rangle \mathbf{F}_j \quad (5.6)$$

後から述べるように, この前平均近似が色々と問題を引き起こすが, 解析的に研究を進める場合, 今のところ避けては通れない.

5.1.2 固有粘度

固有粘度では, 剪断流 (2.69) の中に置かれた 1 本の高分子鎖が問題となる. その場合, \mathbf{v}_i^0 は次のように書かれる.

$$\mathbf{v}_i^0 = \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_i = g \mathbf{e}_x \mathbf{e}_y \cdot \mathbf{r}_i \quad (5.7)$$

式 (5.7) に現れたテンソル \mathbf{g} を, 図 5.1 に示すように, 対称部分 (変形) \mathbf{f} と非対称部分 (回転) $\boldsymbol{\Omega}$ に分解する.

$$\mathbf{g} = \mathbf{f} + \boldsymbol{\Omega} \quad (5.8)$$

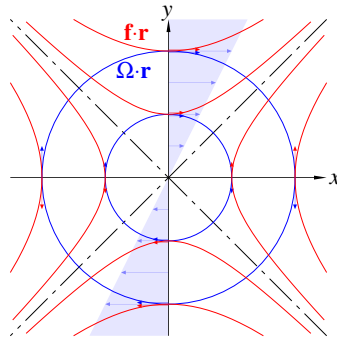


図 5.1 剪断流場。青い流線は一様回転流を，赤い流線は変形流を表し，二つの流れが重ね合わさって剪断流となる。

\mathbf{f} , $\mathbf{\Omega}$ はそれぞれ次のように定義される。

$$\begin{aligned}\mathbf{f} &= \frac{1}{2}(\mathbf{g} + \mathbf{g}^T) = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}g & 0 \\ \frac{1}{2}g & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{\Omega} &= \frac{1}{2}(\mathbf{g} - \mathbf{g}^T) = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}g & 0 \\ -\frac{1}{2}g & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (5.9)$$

非対称部分 $\mathbf{\Omega}$ による流れ $\mathbf{\Omega} \cdot \mathbf{r}_i$ は次のように書き換えることができる。

$$\mathbf{\Omega} \cdot \mathbf{r}_i = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i \quad (5.10)$$

ここで， $\boldsymbol{\omega}$ は $\boldsymbol{\omega} = (0, 0, -\frac{1}{2}g)$ で与えられるベクトルであり， $\mathbf{\Omega} \cdot \mathbf{r}_i$ で表される流れが， z 軸の回りを角速度 $-\frac{1}{2}g$ で回る一様回転であることが分かる。Kirkwood-Riseman は，高分子の重心が溶媒に乗って流れると同時に，この一様回転に乗って重心回りに回転すると仮定した。この仮定の下で，重心を原点とする座標系における \mathbf{u}_i は次のように書ける。

$$\mathbf{u}_i = \mathbf{\Omega} \cdot \mathbf{S}_i = \frac{1}{2}g(\mathbf{e}_x \mathbf{e}_y - \mathbf{e}_y \mathbf{e}_x) \cdot \mathbf{S}_i \quad (5.11)$$

したがって， $\mathbf{u}_i - \mathbf{v}_i^0$ は次のように与えられる。

$$\mathbf{u}_i - \mathbf{v}_i^0 = \frac{1}{2}g(\mathbf{e}_x \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_y \mathbf{e}_x) \cdot \mathbf{S}_i \quad (5.12)$$

こともなげに、かなり大胆な仮定がされている。

右辺第2項を無視した式(2.86)を式(2.77)に代入すると、 $[\eta]$ は次のように書かれる。

$$[\eta] = -\frac{N_A}{M\eta_0 g} \sum_{i=0}^n \langle F_{ix} S_{iy} \rangle \quad (5.13)$$

式(5.12)を式(5.6)に代入したものに \mathbf{S}_k を掛け、その xy 成分を取り出し、さらにその平衡平均を取ると、 $\langle F_{ix} S_{ky} \rangle$ に対する次の連立方程式が得られる。

$$\langle F_{ix} S_{ky} \rangle = -\frac{1}{2} \zeta g \langle S_{iy} S_{ky} \rangle - \frac{\zeta}{6\pi\eta_0} \sum_j \langle R_{ij}^{-1} \rangle \langle F_{jx} S_{ky} \rangle \quad (5.14)$$

次のように定義される ϕ_{ik} を用いて、以上の結果を書き直す。

$$\phi_{ik} = -\frac{18}{nl^2 \zeta g} \langle F_{ix} S_{ky} \rangle \quad (5.15)$$

この ϕ_{ik} を用いると、式(5.13)は次のように書き換えられる。

$$[\eta] = \frac{N_A \zeta n^2 l^2}{36\eta_0 M} F \quad (5.16)$$

ここで、 F は次のように定義される。

$$F = 2n^{-1} \sum_{i=0}^n \phi_{ii} \quad (5.17)$$

また、式(5.14)は次のように書き換えられる。

$$\phi_{ik} = \frac{9}{nl^2} \langle S_{iy} S_{ky} \rangle - \frac{\zeta}{6\pi\eta_0} \sum_j \langle R_{ij}^{-1} \rangle \phi_{jk} \quad (5.18)$$

適当な高分子モデルに基づいて $\langle S_{ix} S_{ky} \rangle$ と $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ を評価し、連立方程式(5.18)を解くことができれば、得られた解 ϕ_{ii} を式(5.16)、(5.17)に代入して $[\eta]$ を評価することができる。

以下では、排除体積のない非摂動ガウス鎖の場合に話を限って、具体的に計算を進める。 $\langle S_{ix} S_{ky} \rangle$ と $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ はそれぞれ次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \langle S_{iy} S_{jy} \rangle &= \frac{1}{3} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle_0 = \frac{1}{6} (\langle S_i^2 \rangle_0 + \langle S_j^2 \rangle_0 - \langle R_{ij}^2 \rangle_0) \\ &= \frac{1}{9} nl^2 \left[1 - \frac{3}{2n} (i+j+|i-j|) + \frac{3}{2n^2} (i^2 + j^2) \right] \end{aligned} \quad (5.19)$$

$$\langle R_{ij}^{-1} \rangle_0 = 6^{1/2} / \pi^{1/2} l |i - j|^{1/2} \quad (5.20)$$

$x = 2i/n - 1$, $y = 2k/n - 1$ の変数変換を行い, n が十分大きいとして, x, y を連続変数と見なし, 和を積分で置き換えると, 式 (5.17) — (5.19) はそれぞれ次のようになる.

$$F = \int_{-1}^1 \phi(x, x) dx \quad (5.21)$$

$$\phi(x, y) = f(x, y) - h \int_{-1}^1 \frac{\phi(t, y)}{|x - t|^{1/2}} dt \quad (5.22)$$

$$f(x, y) = \frac{1}{8} [3(x^2 + y^2) - 6|x - y| + 2] \quad (5.23)$$

ただし, $\phi_{ik} = \phi(x, y)$ である. 式 (5.22) に含まれる無次元パラメタ h は次のように定義される.

$$h = \frac{\zeta n^{1/2}}{(12\pi^3)^{1/2} \eta_0 l} \propto \frac{n\zeta}{6\pi\eta_0 \langle R^2 \rangle_0^{1/2}} \quad (5.24)$$

h は, 高分子鎖の全摩擦係数 $n\zeta$ と高分子鎖の広がり程度の半径を持つ Stokes 球の摩擦係数 $6\pi\eta_0 \langle R^2 \rangle_0^{1/2}$ の比を表し, 高分子鎖の存在領域を溶媒が流れるときの流れ易さを表すと考えられるので, 素抜けパラメタ (draining parameter) と呼ばれている. $h = 0$ の場合を素抜け (free draining), $h \rightarrow \infty$ の極限を非素抜け (nondraining) という. 素抜けは流体力学的相互作用を無視することに対応している.

$h = 0$ のとき, $F = 1$ となり, 式 (5.20) より $[\eta]$ は次のようになる.

$$[\eta] = \frac{N_A \zeta n^2 l^2}{36\eta_0 M} = \frac{N_A n \zeta}{6\eta_0 M} \langle S^2 \rangle_0 \quad (h = 0) \quad (5.25)$$

したがって, $[\eta] \propto n \propto M$ である. 一般に, $[\eta]$ を次のように表すと, 実験結果と比較する上で便利である.

$$[\eta] = \Phi_0(h) \frac{\langle R^2 \rangle_0^{3/2}}{M} = 6^{3/2} \Phi_0(h) \frac{\langle S^2 \rangle_0^{3/2}}{M} \quad (5.26)$$

ここで, $\Phi_0(h)$ は次のように定義される.

$$\Phi_0(h) = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{3/2} N_A [hF(h)] \quad (5.27)$$

$h = 0$ のとき, 上に述べたように $F(0) = 1$ であるから, $\Phi_0(0) \propto h \propto n^{1/2} \propto M^{1/2}$ となり, $\Phi_0(0)$ は M に依存する. 一方, $h \rightarrow \infty$ の極限において, $\Phi_0(h)$ は次の極限值 $\Phi_0(\infty)$ に収束することが Auer-Gardner³ によって示されている*.

$$\Phi_0(\infty) \equiv \Phi_0 = 2.862 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (5.28)$$

したがって, $h \rightarrow \infty$ の極限において $[\eta] \propto n^{1/2} \propto M^{1/2}$ である. 積分方程式 (5.22) を数値的に解いて調べた結果から, $h \gtrsim 100$ の領域で $\Phi_0(h) \simeq \Phi_0(\infty)$ となることが知られている.

屈曲性高分子に関する $[\eta]$ の実験結果は Houwink-Mark-桜田 (HMS) 式 $[\eta] \propto M^\alpha$ の形に整理される. 分子量の十分大きい非摂動屈曲性高分子に対する実験結果は $\alpha = 0.5$ であり, Φ_0 に対する実験結果も $2.5 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 程度となっている. したがって, そのような高分子-溶媒系は非素抜け極限 ($h \gg 1$) の非摂動ガウス鎖で記述できることが結論される. 高分子溶液のように複雑な系において, 任意定数を含まない理論値と実験値がこの程度一致することは, 驚嘆に値し, 背後に普遍的な物理の存在を予感させる. なお, 理論値が実験値に比べて 10% 程大きいのは, Oseen テンソルに対する前平均近似が原因であると考えられている. 計算機シミュレーションによって, 前平均近似を避ける試みが行われ, 理論値が実験値に近くなることが示されている. しかし, 現在のところ, 十分に精度の高い結果は未だ得られていない.

Kirkwood-Riseman の方法は, 排除体積のない非摂動ガウス鎖以外にも適用できる. ただし, 一般には, 連立方程式 (5.14) あるいは積分方程式 (5.22) に対応する方程式を解析的に解くことは困難であるので, 計算機を用いて数値的に計算を行う必要がある.

5.1.3 並進拡散係数

内部自由度が小さい低分子の場合, 分子全体を一つの粒子と見なすことができるので, 容易にその拡散過程と移動距離を思い浮かべることができる.

*Kirkwood-Riseman が報告した $\Phi_0(\infty)$ 値は $3.623 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ である. 彼らは, $\phi(x, y)$, $f(x, y)$ を Fourier 級数展開し, 展開係数に対する連立方程式を近似的に解いた. 一方, Auer-Gardner は Gegenbauer 多項式展開を行い, 厳密解を求めた.

る。その場合、次章で現れる式 (6.22) に基づいて、移動距離の平均二乗から拡散係数を定義することができる。それに対して、高分子の場合、その内部自由度は非常に大きく、さまざまな形態を取ることができるので、鎖の中央と端の構成要素が同じ速度で動く必要はなく、その拡散過程は単純ではない。しかし、高分子鎖の広がり比べて、その移動距離が十分大きい長時間挙動に話を限れば、そのような空間スケールでは高分子鎖も一つの粒子と見なすことができるので、低分子の場合と同様に、Einstein の関係 (6.39) に基づいて拡散係数を定義することができる。

何らかの外力を受けて、静止溶媒中 ($\mathbf{v}_i^0 = \mathbf{0}$) をビーズ模型が並進運動する場合を考える。上に述べた時間・空間スケールでは、全てのビーズの移動速度 \mathbf{u}_i の平均値 $\langle \mathbf{u}_i \rangle$ は等しくなる。

$$\mathbf{u} = \langle \mathbf{u}_i \rangle \quad (5.29)$$

もし等しくないとすると、ビーズ模型の結合が切断されることになる。この \mathbf{u} が、次のように定義されるビーズ模型に加わる全外力の平均値 $\langle \mathbf{F} \rangle$ に比例すると考える。

$$\langle \mathbf{F} \rangle = \sum_{i=0}^n \langle \mathbf{F}_i \rangle \quad (5.30)$$

このとき、ビーズ模型全体の並進摩擦係数 Ξ を次のように定義する。

$$\langle \mathbf{F} \rangle = \Xi \mathbf{u} \quad (5.31)$$

Einstein の関係に基づき、この Ξ を用いて並進拡散係数を次のように書く。

$$D = k_B T / \Xi \quad (5.32)$$

式 (5.29) — (5.32) の展開には、一見曖昧さがないように見えるが、「何らかの外力」が何なのかによって摩擦係数の定義が異なることと、実験から決定される拡散係数をどのような摩擦係数と対応させるのかに注意が必要である。実験では、外力とそれに対する応答の比例定数が測定されるが、外力と応答が定義されてはじめて比例定数の意味が明確になる。ここでは、上に述べたような、仮想的な外力 ($\langle \mathbf{F} \rangle$) と応答 (\mathbf{u}) の比例定数 (Ξ) について計算を進める。そのような仮想的な系の D (あるいは Ξ)

は、非常に稀薄な高分子溶液の長時間挙動を問題とする場合に限り、意味を持つ。

式 (5.4), (5.29) より, $\mathbf{v}_i^0 = \mathbf{0}$ のとき, $\langle \mathbf{F}_i \rangle$ に対する次の方程式が得られる。

$$\langle \mathbf{F}_i \rangle = \zeta \mathbf{u} - \frac{\zeta}{6\pi\eta_0} \sum_j \langle R_{ij}^{-1} \rangle \langle \mathbf{F}_j \rangle \quad (5.33)$$

この方程式の解 $\langle \mathbf{F}_i \rangle$ は \mathbf{u} に比例するので, 次のように ψ_i を定義する。

$$\langle \mathbf{F}_i \rangle = \zeta \psi_i \mathbf{u} \quad (5.34)$$

この ψ_i を用いると, Ξ は次のように書かれる。

$$\Xi = \zeta \sum_{i=0}^n \psi_i \quad (5.35)$$

また, 式 (5.33) は次のように書き換えられる。

$$\psi_i = 1 - \frac{\zeta}{6\pi\eta_0} \sum_j \langle R_{ij}^{-1} \rangle \psi_j \quad (5.36)$$

以下では, 排除体積のない非摂動ガウス鎖の場合に話を限る。 $[\eta]$ の場合のように, $x = 2i/n - 1$ の変数変換を行うと, 式 (5.35), (5.36) はそれぞれ次のように書き換えられる。

$$\Xi = \frac{n\zeta}{2} \int_{-1}^1 \psi(x) dx \quad (5.37)$$

$$\psi(x) = 1 - h \int_{-1}^1 \frac{\psi(t)}{|x - t|^{1/2}} dt \quad (5.38)$$

h は式 (5.24) で定義される素抜けパラメタである。

$h = 0$ (素抜け) の場合, $\psi(x) = 1$ であるので, $\Xi = (n+1)\zeta \simeq n\zeta$ となり, 式 (5.32) より, D は次のように与えられる。

$$D = k_B T / n\zeta \quad (h = 0) \quad (5.39)$$

したがって, $\Xi \propto n \propto M$, $D \propto n^{-1} \propto M^{-1}$ である. 一方, $h \rightarrow \infty$ の極限 (非素抜け) 場合, D は次のように与えられる[†].

$$D = 0.192 k_B T / \eta_0 \langle R^2 \rangle_0^{1/2} \quad (h \rightarrow \infty) \quad (5.40)$$

$\langle \mathbf{F}_i \rangle$ が i に依存しないと仮定して, 式 (5.33) において $\langle \mathbf{F}_i \rangle$ を $(n+1)^{-1} \langle \mathbf{F} \rangle$ で置き換えると, 式 (5.30) — (5.32) から, D に対する次の Kirkwood 公式が得られる.

$$D = \frac{k_B T}{(n+1)\zeta} \left[1 + \frac{\zeta}{6\pi\eta_0(n+1)} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \langle R_{ij}^{-1} \rangle \right] \quad (5.41)$$

この結果に式 (5.20) を代入して i, j について和をとると, 次の結果 ($n \gg 1$) が得られる.

$$D = \frac{k_B T}{n\zeta} \left(1 + \frac{8\sqrt{2}}{3} h \right) \quad (5.42)$$

$h \rightarrow \infty$ の極限 (非素抜け) では次のようになる.

$$D = 0.196 k_B T / \eta_0 \langle R^2 \rangle_0^{1/2} \quad (h \rightarrow \infty) \quad (5.43)$$

式 (5.40), (5.43) の結果は何れも $D \propto n^{-1} \propto M^{-1/2}$ であり, 高分子量の非摂動屈性高分子の実験と一致する.

D に関する実験結果は, Einstein-Stokes の公式 (0.9) で定義される有効流体力学的半径 R_H で整理されることが多い. また, R_H と根平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ の比—還元流体力学的半径 (reduced hydrodynamic radius) ρ^{-1} も, 実験結果を検討する上で, 重要な量である. Kirkwood-Riseman の結果と Kirkwood 公式を用いた結果から評価した ρ はそれぞれ次のようになる.

$$\begin{aligned} \rho &= 1.479 & (\text{KR}) \\ &= 1.505 & (\text{K}) \end{aligned} \quad (5.44)$$

[†]Kirkwood-Riseman の結果は, この結果において係数 0.192 が 0.196 となっており, Kirkwood 公式 (5.41) を用いた結果に一致する. 彼らは, $\phi(x)$ を Fourier 級数展開し, 展開係数に対する連立方程式を近似的に解いているが, 結局その近似は $\langle \mathbf{F}_i \rangle = (n+1)^{-1} \langle \mathbf{F} \rangle$ と置くことと同等である. 厳密な値 0.192 は倉田-山川 [*J. Chem. Phys.*, **29**, 311 (1958)] によって求められた.

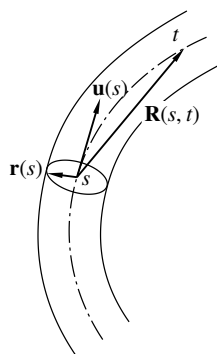


図 5.2 円筒模型.

何れの値も高分子量の非摂動屈曲性高分子に対する実験値 ~ 1.3 より, 10% 以上大きい, この違いも, Oseen テンソルに対する前平均近似に起因すると考えられている. これについても, 計算機シミュレーションによって, 前平均近似を避ける試みが行われ, 理論値が実験値に近くなることが示されている.

$[\eta]$ の場合と同様, D についても, Kirkwood–Riseman の方法は, 排除体積のない非摂動ガウス鎖以外にも適用できる. この方法を剛直な棒状ビーズ模型に適用した場合, ビーズの摩擦係数から見積もられるビーズ直径とビーズ間距離の比が小さく ($\lesssim 1$) になると, D が負となることが知られている. ビーズが体積を考慮しない抵抗点であることがその原因である.

5.2 円筒模型

ポリ (n -アルキルイソシアナート), 2 本鎖 DNA などの典型的な半屈曲性高分子や, 3 本鎖シゾフィランのような剛直性高分子の定常輸送係数の記述には, 化学構造から考えて, ビーズ模型のような離散鎖より, 連続鎖が適している. 連続鎖の流体力学模型として, 中心線の形状が KP 鎖 (あるいは HW 鎖) で記述される円筒模型が用いられる.

古典流体力学の枠内で, 長さ L , 太さ d の円筒が溶媒に及ぼす摩擦力を

評価するには、円筒表面に分布する摩擦力を考え、表面上の各点における溶媒の相対速度が $\mathbf{0}$ となる非滑り境界条件の下で、定常 Stokes 方程式を解く必要がある（附録 5.A）。Oseen–Burgers に従い、表面に分布する摩擦力を中心線上に分布する摩擦力 $f(t)$ ($0 \leq t \leq L$) で置き換える。元来 2 次元分布する摩擦力を 1 次元分布のもので置き換えたので、表面上の各点において非滑り境界条件を満たすことはできない。問題が解けるように境界条件を適切に緩和する必要がある。

図 5.1 に示したように、中心線上の点 s ($0 \leq s \leq L$) における半径ベクトル—その点から円筒表面への中心線に垂直なベクトルを $\mathbf{r}(s)$ で表す。

$$|\mathbf{r}(s)| = \frac{1}{2}d$$

点 s における単位接線ベクトルを $\mathbf{u}(s)$ とすると、次の関係が成り立っている。

$$\mathbf{r}(s) \cdot \mathbf{u}(s) = 0 \quad (5.45)$$

円筒が存在しない場合の点 $\mathbf{r}(s)$ における、溶媒の流れを $\mathbf{v}^0[\mathbf{r}(s)]$ 、また円筒表面上にあるその点の移動速度を $\mathbf{U}[\mathbf{r}(s)]$ とする。流体力学的相互作用による摂動流を考慮した場合、点 $\mathbf{r}(s)$ における溶媒の円筒表面に対する相対速度 $\mathbf{v}[\mathbf{r}(s)]$ は次のように書かれる。

$$\mathbf{v}[\mathbf{r}(s)] = \mathbf{v}^0[\mathbf{r}(s)] - \mathbf{U}[\mathbf{r}(s)] + \int_0^L \mathbf{T}[\mathbf{R}(s, t) - \mathbf{r}(s)] \cdot \mathbf{f}(t) dt \quad (5.46)$$

ここで、 $\mathbf{R}(s, t)$ は中心線上の点 s から点 t への距離ベクトルである。

Oseen–Burgers の方法では、厳密な境界条件 $\mathbf{v}[\mathbf{r}(s)] = \mathbf{0}$ を次のように緩和（1 次元化）する。

$$\langle \mathbf{v}[\mathbf{r}(s)] \rangle_{\mathbf{r}(s)} = \mathbf{0} \quad (5.47)$$

ただし、 $\langle \cdots \rangle_{\mathbf{r}(s)}$ は円筒断面の円周上での $\mathbf{r}(s)$ についての平均を意味する。同じように、 $\mathbf{v}^0[\mathbf{r}(s)]$ 、 $\mathbf{U}[\mathbf{r}(s)]$ も $\mathbf{r}(s)$ について平均し、1 次元化する。

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}^0[\mathbf{r}(s)] \rangle_{\mathbf{r}(s)} &= \mathbf{v}^0(s) \\ \langle \mathbf{U}[\mathbf{r}(s)] \rangle_{\mathbf{r}(s)} &= \mathbf{U}(s) \end{aligned} \quad (5.48)$$

以上のような1次元化を行うと、式(5.46)は次のように書き換えられる。

$$\int_0^L \langle \mathbf{T}(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r}(s)} \cdot \mathbf{f}(y) dy = \mathbf{U}(s) - \mathbf{v}^0(s) \quad (5.49)$$

ここで、 $\langle \mathbf{T}(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r}(s)}$ は $\mathbf{T}(\mathbf{R} - \mathbf{r})$ を $\mathbf{r}(s)$ について平均したものである。

さらに、 $\langle \mathbf{T}(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r}(s)}$ を高分子鎖の形態について前平均すると、 $\mathbf{f}(t)$ に関する次の積分方程式が得られる。

$$(6\pi\eta_0)^{-1} \int_0^L K(s, t) \mathbf{f}(t) dt = \mathbf{U}(s) - \mathbf{v}^0(s) \quad (5.50)$$

ただし、積分核 $K(s, t)$ は次のように定義される。

$$K(s, t) = \langle |\mathbf{R}(s, t) - \mathbf{r}(s)|^{-1} \rangle \quad (5.51)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle$ は $\mathbf{r}(s)$ のみならず高分子鎖の形態に関する平均をも意味する。なお、対象とする高分子に応じて、みみず鎖あるいはらせんみみず鎖を用いて平均値を評価する。さらに、 $[\eta]$ の場合には、 $\langle |\mathbf{R} - \mathbf{r}|^{-1} \rangle$ のみならず、ビーズ模型の際の $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$ に対応する $\langle \mathbf{S}(s) \cdot \mathbf{S}(t) \rangle$ を評価する必要がある。積分方程式(5.51)は、一般には解析的に解けないので、それを数値的に解いて得られる $\mathbf{f}(x)$ を用いて $[\eta]$ あるいは Ξ を評価する[‡]。

$L \gg d$ の剛直円筒については、 $[\eta]$ 、 Ξ の漸近解がそれぞれ次のように得られている。

$$[\eta] = \frac{\pi N_A L^3}{24M} \left[\ln \left(\frac{L}{d} \right) + 2 \ln 2 - \frac{7}{3} \right]^{-1} \quad (5.52)$$

$$\Xi = 3\pi\eta_0 L \left[\ln \left(\frac{L}{d} \right) + 2 \ln 2 - 1 \right]^{-1} \quad (5.53)$$

形態に自由度のないこの場合は、前平均近似を行わない漸近解も得られている。 $[\eta]$ に対する結果は次の通りである。

$$[\eta] = \frac{2\pi N_A L^3}{45M} \left[\ln \left(\frac{L}{d} \right) + 2 \ln 2 - \frac{25}{12} \right]^{-1} \quad (5.54)$$

Ξ の場合、前平均近似を行わない結果は式(5.53)に一致する。

[‡] $\lambda|s-t| \ll 1$ のとき、積分核は $K(s, t) \simeq [(s-t)^2 + d^2/4]^{-1/2}$ となるので、ビーズ模型の場合とは異なり、 $|s-t|=0$ での特異性がない(発散しない)。そのため、 L/d が小さくなると、数値解を精度良く求めることが困難になる。

5.3 短い高分子鎖

ビーズ模型では、高分子鎖の構成要素の大きさを無視して、それを大きな摩擦抵抗点で置き換えた。また、円筒模型では、円筒表面における非滑り境界条件を、近似的な条件 (5.47) で置き換え、摩擦力を円筒の中心線上に分布させた。したがって、中心線回りの太さ (大きさ) を完全には考慮したことにはなっていない。この章の初めに注意したように、構成要素の大きさの影響は、高分子鎖が短くなる (分子量が小さくなる) と、無視できなくなる。特に、有効流体力学的体積と関係する $[\eta]$ の場合、その影響は大きい。

前章までに述べたように、分子量が余り大きくない場合、高分子の個性が顕著に溶液物性に反映するので、定常輸送係数の場合も、らせんみみず鎖に基づく実験データの解析が望まれる。その際、らせんみみず鎖を用いて平均量 $\langle R^{-1} \rangle$, $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$ を評価するだけでは不十分であり、構成要素の大きさを同時に考慮する必要がある。

ビーズ模型の場合、ビーズ表面に摩擦力が分布するとして、ビーズ表面の非滑り境界条件が満たされるように、定式化を行えばよい。その際、異なるビーズ間の流体力学的相互作用に関しては、ビーズが溶媒に及ぼす全摩擦力がビーズの中心に存在するような近似的取り扱いをすると、 $[\eta]$ を次のように書くことができる。

$$[\eta] = [\eta]_{\text{KR}} + [\eta]_{\text{E}} \quad (5.55)$$

ここで、 $[\eta]_{\text{KR}}$ は Kirkwood–Riseman の方法で評価した固有粘度である。また、 $[\eta]_{\text{E}}$ は式 (5.A.29) で与えられるビーズ (剛体球) の粘度の総和であり、ビーズ直径 d_b を用いて次のように与えられる。

$$[\eta]_{\text{E}} = \frac{5\pi N_A (n+1) d_b^3}{12M} \quad (5.56)$$

式 (5.56) より、ビーズが有限体積を持つことによる寄与 $[\eta]_{\text{E}}$ が M に依存しないことが分かる。体積を持たない (仮想的) ビーズで構成される高分子鎖骨格の固有粘度への寄与 $[\eta]_{\text{KR}}$ は、ビーズが 1 個のときに 0 となる理論的な欠陥を持っている。このような欠陥は、 M (あるいはビーズ数) が非常に大きいガウス鎖極限においては問題とならないが、 M が

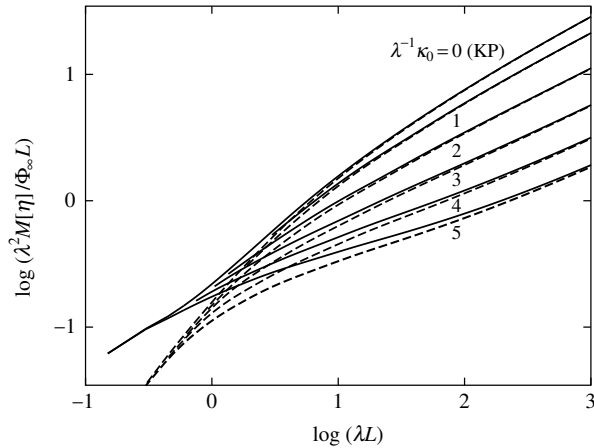


図 5.3 らせんみみず接触ビーズ模型の $\lambda^2 M[\eta]/\Phi_\infty L$ 対 λL の両対数プロット．実線は $[\eta]_E$ を考慮した理論値を，破線は考慮しない理論値を表す．なお，モデル定数として $\lambda^{-1}\tau_0 = 0$ ， $\lambda d_b = 0.15$ と図中に示した $\lambda^{-1}\kappa_0$ の値を用いた．

小さくなってくると無視できなくなると考えられる．その様子を示したのが図 5.2 である．らせんみみず鎖を骨格とする接触ビーズ模型について， $[\eta]_E$ を考慮した理論値を実線で，そうでない値を破線で示した．なお，用いたモデル定数の値は，何の場合も $\lambda^{-1}\tau_0 = 0$ あり， $\lambda^{-1}\kappa_0$ は図中に示した値である． $\lambda^{-1}\kappa_0 = 0$ の場合はみみず (KP) 鎖に対応している．また， $\lambda d_b = 0.15$ である． $[\eta]_{KR} \propto M^{1/2}$ であるので， M (L あるいは n) が大きくなると， $[\eta]_E$ の相対的寄与の大きさは $M^{-1/2}$ の速さで減少し，2 種類の値は漸近的に一致する．

円筒模型の場合，離散模型であるビーズ模型のように，適切な近似的取り扱いが困難であるので，両端を半楕円体でキャップした剛直円筒に対する数値解と，先に述べた数値解を内挿した理論式が用いられる．

D に対しては，高分子の構成単位が有限体積を持つ影響は余り大きくないので，それを無視した理論に基づいて実験データ解析を行ってよい．

図 5.4 に，非摂動屈曲性高分子の $[\eta]$ の実験結果の例としてラセモ分率 $f_r = 0.59$ のアタクチックポリスチレン (a-PS) と $f_r = 0.79$ のアタクチックポリメタクリル酸メチル (a-PMMA) を，半屈曲性高分子の例としてポ

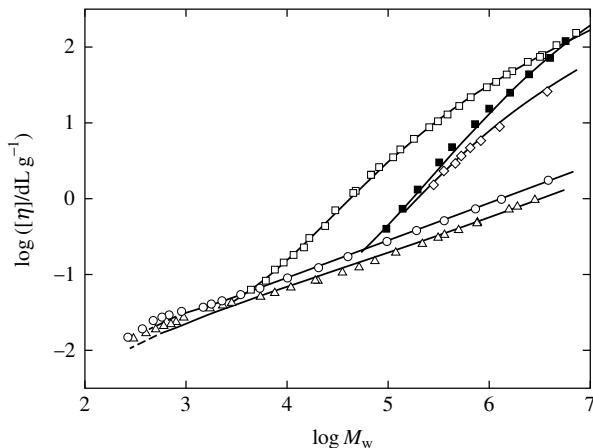


図 5.4 $[\eta]$ 対 M_w の両対数プロット: (○) a-PS / シクロヘキサン, 34.5 °C (Θ); (Δ) a-PMMA / アセトニトリル, 44.0 °C (Θ); (□) PHIC / n -ヘキサン, 25 °C; (◇) 二本鎖 DNA / 0.2 mol NaCl 水溶液, 25 °C; (■) 三本鎖シゾフィラン / 水, 25 °C.

リ (n -ヘキシルイソシアナート) (PHIC) と二本鎖 DNA を, さらに剛直性高分子の例として三本鎖シゾフィランを示す. それぞれの実験値に付随する曲線は, a-PS と a-PMMA については接触ビーズらせんみみずモデルの, PHIC と二本鎖 DNA, 三本鎖シゾフィランについては円筒みみずモデルの最適理論値である. a-PS と a-PMMA に対する理論値の左端の破線はビーズ 1 個と 2 個の理論値を結んだものである. 図 5.3 との比較より, 余り M_w の大きくない非摂動屈曲性高分子の $[\eta]$ において, 構成単位の有限体積の考慮が必須であることが分かる.

図に示した PHIC と二本鎖 DNA, 三本鎖シゾフィランの実験値は直線に従わないので HMS 式の指数 α を議論することに余り意味はない. 仮に狭い M_w の領域で α を評価したとすると, かなり大きな値 ($\gtrsim 1$) になる.

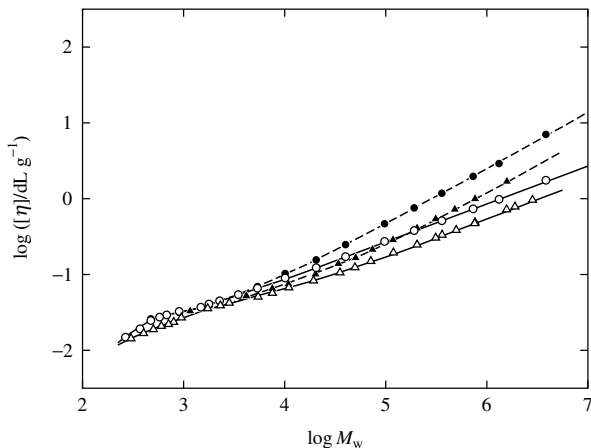


図 5.5 $[\eta]$ 対 M_w の両対数プロット: (○) a-PS / シクロヘキサン, 34.5 °C (Θ); (●) a-PS / トルエン, 15.0 °C; (△) a-PMMA / アセトニトリル, 44.0 °C (Θ); (▲) a-PMMA / アセトン, 25.0 °C.

5.4 排除体積効果

図 5.5 に示すように, a-PS や a-PMMA のような屈曲性高分子の場合, 良溶媒中の $[\eta]$ は, 排除体積の影響効果で, Θ 溶媒中の値に比べ大きくなる. $[\eta]$, D に対する排除体積効果は, それぞれ式 (1.14), (1.13) で定義される粘度半径膨張因子 α_η , 流体力学半径膨張因子 α_H の形で整理される. α_η , α_H に対する, ガウス鎖ならびに Kirkwood–Riseman の方法に基づいた摂動計算の結果は, 二定数理論に形に整理することができ, それぞれ次のように与えられる.

$$\alpha_\eta^3 = 1 + 1.14z - \dots \quad (5.57)$$

$$\alpha_H = 1 + 0.593z - \dots \quad (5.58)$$

これらの結果と数値的に求められた漸近解を内挿した以下の Barrett 式が実験解析に用いられる.

$$\alpha_\eta = (1 + 3.8z + 1.9z^2)^{0.1} \quad (5.59)$$

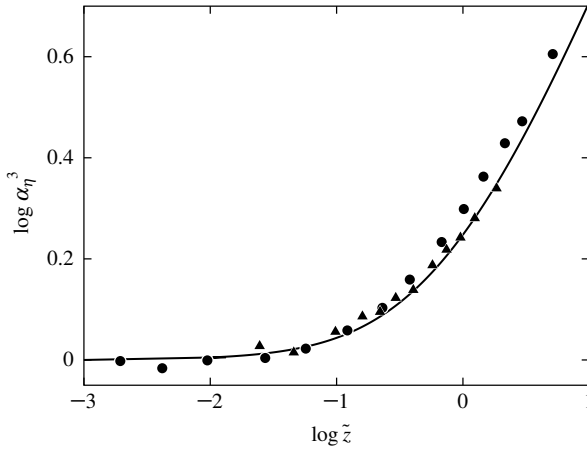


図 5.6 α_η^3 対 \tilde{z} の両対数プロット: (●) a-PS / トルエン, 15.0 °C; (▲) a-PMMA / アセトン, 25.0 °C.

$$\alpha_H = (1 + 5.39z + 3.59z^2)^{0.1} \quad (5.60)$$

回転半径膨張因子 α_S の場合と同様に、以上の結果において、 z を \tilde{z} で置き換える準二定数理論を適用することで、 α_η 、 α_H に対する高分子鎖の固さと局所形態の影響が考慮されている。図 5.5 に示した実験結果から評価した α_η^3 の \tilde{z} に対する両対数プロットを図 5.6 に示す。

図 5.5 に示したように、良溶媒中の屈曲性高分子に対する HMS 式の指数 α は 0.5 より大きくなる。Kirkwood–Riseman は、中間的な h 値の場合、指数 α は 0.5 と 1 の間の値をとることから、実験結果のそのような挙動を、 h が色々な値をとることで説明しようとした。しかし、Flory が提案したように、摂動屈曲性高分子は $h \rightarrow \infty$ の極限にあり、 α が 0.5 より大きくなるのは排除体積効果であると解釈されている。

5.A Oseen テンソル—非圧縮性粘性流体場の Green 関数

溶媒を粘性係数 η_0 の非圧縮性粘性流体とすると、その速度分布 $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ は式 (2.65) — (2.67) で与えられる定常 Stokes 方程式と、非圧縮性の条件を満

たす。座標原点に摩擦力 \mathbf{F} が働くとき、それらの式は次のよう書かれる。

$$\eta_0 \nabla^2 \mathbf{v}(\mathbf{r}) = \nabla p(\mathbf{r}) - \mathbf{F} \delta(\mathbf{r}) \quad (5.A.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) = 0 \quad (5.A.2)$$

この微分方程式は線形なので、その解を適当に重ね合わせることで、ある摩擦力の分布が与えられたときの $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ を表現することができる。

\mathbf{v} と p を Fourier 変換したものをそれぞれ $\tilde{\mathbf{v}}_k$, \tilde{p}_k と書く。例えば、 $\tilde{\mathbf{v}}_k$ は次のように書かれる。

$$\tilde{\mathbf{v}}_k = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{v}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.A.3)$$

式 (5.A.1) を Fourier 変換すると、次のようになる。

$$\eta_0 k^2 \tilde{\mathbf{v}}_k = i\mathbf{k} \tilde{p}_k + \mathbf{F} \quad (5.A.4)$$

さらに、式 (5.A.1) の発散 ($\nabla \cdot$) をとり、非圧縮性の条件 (5.A.2) を代入すると、次の関係式が得られる。

$$\nabla^2 p - \nabla \cdot \mathbf{F} \delta(\mathbf{r}) = 0 \quad (5.A.5)$$

これを Fourier 変換すると、次のようになる。

$$k^2 \tilde{p}_k - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{F} = 0 \quad (5.A.6)$$

式 (5.A.6) を \tilde{p}_k について解き、その結果を式 (5.A.4) に代入すると、 $\tilde{\mathbf{v}}_k$ は次のように書かれる。

$$\tilde{\mathbf{v}}_k = \frac{1}{\eta_0 k^2} \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{k}\mathbf{k}}{k^2} \right) \cdot \mathbf{F} \quad (5.A.7)$$

これを Fourier 逆変換して、次の結果を得る。

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \mathbf{T}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{F} \quad (5.A.8)$$

ここで、 $\mathbf{T}(\mathbf{r})$ は次のように定義される Oseen の流体力学的相互作用テンソルである。

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\eta_0 r} \left(\mathbf{I} + \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^2} \right) \quad (5.A.9)$$

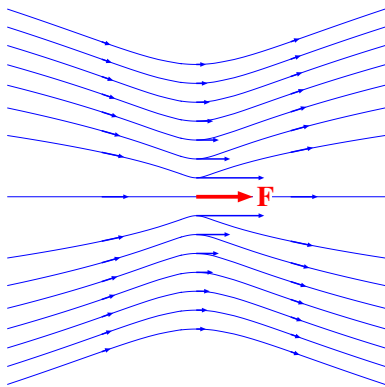


図 5.7 摂動流場の流線.

図 5.7 に流体力学的相互作用によって生じる摂動流場の流線を示す[§]

境界面上における摩擦力の分布 $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ が与えられたとき, $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ はこの $\mathbf{T}(\mathbf{r})$ を用いて次のように書かれる[¶].

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \int \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (5.A.10)$$

溶媒中に物体が置かれたとき, その表面の $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ と, そのときの $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ を求めるのが古典流体力学の問題である. その際, 物体表面における溶媒の相対速度に対する仮定が必要となる. よく用いられるのは, 相対速度を $\mathbf{0}$ とする非滑り境界条件 (nonslip boundary condition) と, 表面に垂直な相対速度の成分のみを 0 とする滑り境界条件 (slip boundary condition) である. 高分子の定常輸送係数の問題では, 多くの場合, 前者が用いられる. 非滑り境界条件を満足する $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ を決定する例として, 以下では, 非圧縮性粘性流体中に置かれた剛体球に対する Stokes の関係と Einstein の粘度式について考える.

[§] x 軸に平行な摩擦力が働くとき, 作用点を含む xy -平面における流線は, 斉次微分方程式 $dy/dx = xy/(2x^2 + y^2)$ の解であり, $y^2 = (1 + \sqrt{1 + 4a^2x^2})/2a^2$ で与えられる. ただし, a は積分定数である.

[¶] $\mathbf{T}(\mathbf{r})$ は非圧縮性粘性流体場の Green 関数である. Green 関数については「物理とグリーン関数」(今村勤, 岩波書店, 1978)などを参照されたい.

5.A.1 Stokes の関係

静止した非圧縮性粘性流体中を半径 R の剛体球が並進速度 \mathbf{u} で運動するとき、 \mathbf{u} と全摩擦力 \mathbf{F} の間に Stokes の関係が成り立つ。剛体球が原点に固定されており、原点から無限遠の距離における流体の速度が $-\mathbf{u}$ としても、問題は等価である。その場合、剛体球表面に分布する摩擦力 $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ によって生じる流体の流れ（摂動流）が、球の表面で丁度 \mathbf{u} となり、元の流れ $-\mathbf{u}$ と打ち消し合い、表面における流体の流れを止める。そのような非滑り条件を満たす $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ は次の積分方程式の解である。

$$\mathbf{u} = \int_S \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\mathbf{r} \text{ on } S) \quad (5.A.11)$$

ここで、 S は剛体球の表面を表し、 \int_S は表面 S 上での積分を意味する。

積分方程式 (5.A.11) の \mathbf{r} , \mathbf{r}' は、何れも剛体球の表面にあるので、球座標 $\mathbf{r} = (R, \theta, \phi)$ を用いる。球面調和関数 (3.A.23) を用いて $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ と $\mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ を次のように展開する。

$$\mathbf{f}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}R^2} \sum_{l,m} \mathbf{f}_{lm} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (5.A.12)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \mathbf{T}(\theta, \phi; \theta', \phi') \\ &= 4\pi \sum_{l,m} \sum_{l',m'} \mathbf{T}_{lm}^{l'm'} Y_l^m(\theta, \phi) Y_{l'}^{m'*}(\theta', \phi') \end{aligned} \quad (5.A.13)$$

\mathbf{T} の展開係数 $\mathbf{T}_{lm}^{l'm'}$ は次のように定義される。

$$\mathbf{T}_{lm}^{l'm'} = \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{T}(\theta, \phi; \theta', \phi') Y_l^{m*}(\theta, \phi) Y_{l'}^{m'}(\theta', \phi') \sin \theta d\theta d\phi \sin \theta' d\theta' d\phi' \quad (5.A.14)$$

$\theta, \phi, \theta', \phi'$ の積分を行うと、 $\mathbf{T}_{lm}^{l'm'}$ は次のようになる⁴。

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_{lm}^{l'm'} &= \frac{\delta_{ll'}}{6\pi\eta_0 R} \left[\frac{\delta_{mm'}}{2l+1} \mathbf{I} + \frac{\sqrt{3/8}}{(2l-1)(2l+1)(2l+3)} \right. \\ &\quad \left. \times \sum_{j=-2}^2 \delta_{m-j,m'} (-1)^{(-|m|+|j|+|m-j|)/2} c_{lm,j} \mathbf{K}_j \right] \end{aligned} \quad (5.A.15)$$

$c_{lm,j}$ は次のように定義される係数である.

$$\begin{aligned} c_{lm,j} &= -l^2 - l + 3m^2 & \text{for } j = 0 \\ &= \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{(l \pm m)(l \mp m + 1)(1 \mp 2m)} & \text{for } j = \pm 1 \\ &= \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{(l \pm m)(l \pm m - 1)(l \mp m + 1)(l \mp m + 2)} & \text{for } j = \pm 2 \end{aligned} \quad (5.A.16)$$

また, \mathbf{K}_0 , $\mathbf{K}_1 = \mathbf{K}_{-1}^*$, $\mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_{-2}^*$ はそれぞれ次のように定義されるテンソルである.

$$\mathbf{K}_0 = \sqrt{\frac{2}{3}} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{K}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -i \\ 1 & -i & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{K}_2 = \begin{pmatrix} 1 & -i & 0 \\ -i & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.A.17)$$

式 (5.A.12), (5.A.13) を式 (5.A.11) に代入し, その両辺に $Y_l^{m*}(\theta, \phi)$ を掛け, θ , ϕ , θ' , ϕ' の積分を行うと, \mathbf{f}_{lm} に対する連立方程式が得られる.

$$\sum_{l',m'} \mathbf{T}_{lm}^{l'm'} \cdot \mathbf{f}_{l'm'} = \delta_{l0} \delta_{m0} \mathbf{u} \quad (5.A.18)$$

\mathbf{F} は次のように \mathbf{f}_{00} と関係付けられる.

$$\mathbf{F} = \int_S \mathbf{f}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \mathbf{f}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \mathbf{f}_{00} \quad (5.A.19)$$

式 (5.A.15) より $\mathbf{T}_{lm}^{l'm'} \propto \delta_{ll'}$ であるから, 解 \mathbf{f}_{lm} は次のようになる.

$$\mathbf{f}_{lm} = \delta_{l0} \delta_{m0} (\mathbf{T}_{00}^{00})^{-1} \cdot \mathbf{u} \quad (5.A.20)$$

これより, 剛体球の表面に単位面積当たり $(4\pi R^2)^{-1} \mathbf{f}_{00}$ の摩擦力が一様に分布することが分かる. 式 (5.A.15) より $\mathbf{T}_{00}^{00} = (6\pi\eta_0 R)^{-1} \mathbf{I}$ であるから, Stokes の関係が得られる.

$$\mathbf{F} = 6\pi\eta_0 R \mathbf{u} \quad (5.A.21)$$

また, この摩擦力によって点 \mathbf{r} ($r \geq R$) に生じる摂動流 $\mathbf{u}_p(\mathbf{r})$ は次のように書かれる.

$$\mathbf{u}_p(\mathbf{r}) = \frac{3}{4} \frac{R}{r} \left[\mathbf{I} + \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^2} + \left(\frac{R}{r} \right)^2 \left(\frac{1}{3} \mathbf{I} - \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^2} \right) \right] \cdot \mathbf{u}$$

当然のことながら, $r = R$ のとき $\mathbf{u}_p = \mathbf{u}$ となる.

5.A.2 Einstein の粘度式

Kirkwood–Riseman の仮定は球対称な物体に対して妥当であるので、剛体球の中心は溶媒に乗って流れ、式 (5.10) で与えられる一様回転に乗って中心回りに回転する。この場合の非滑り条件は、式 (5.A.11) に代って、次のように書かれる。

$$-\frac{1}{2}g(\mathbf{e}_x\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_y\mathbf{e}_x) \cdot \mathbf{r} = \int_S \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\mathbf{r} \text{ on } S) \quad (5.A.22)$$

式 (3.A.26) で与えられる球面調和関数を用いて左辺を書き直すと、次のようになる。

$$-\frac{1}{2}g(\mathbf{e}_x\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_y\mathbf{e}_x) \cdot \mathbf{r} = -\sqrt{\frac{\pi}{6}}gR \left[\begin{pmatrix} i \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} Y_1^{-1}(\theta, \phi) + \begin{pmatrix} -i \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} Y_1^1(\theta, \phi) \right] \quad (5.A.23)$$

式 (5.A.12), (5.A.13), (5.A.23) を式 (5.A.22) に代入し、その両辺に $Y_l^{m*}(\theta, \phi)$ を掛け、 θ , ϕ , θ' , ϕ' の積分を行うと、この場合の \mathbf{f}_{lm} に対する連立方程式は次のようになる。

$$\sum_{l', m'} \mathbf{T}_{lm}^{l' m'} \cdot \mathbf{f}_{l' m'} = -\delta_{l1} \frac{gR}{2\sqrt{6}} \left[\delta_{m(-1)} \begin{pmatrix} i \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \delta_{m1} \begin{pmatrix} -i \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right] \quad (5.A.24)$$

また、式 (2.77), (2.86) より剛体球の $[\eta]$ は次のように書かれる。

$$[\eta] = -\frac{N_A}{M\eta_0 g} \left\langle \int_S f_x(\mathbf{r}) y d\mathbf{r} \right\rangle \quad (5.A.25)$$

$f_x(\mathbf{r})$ は $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ の x 成分を、 $y (= R \sin \theta \sin \phi)$ は \mathbf{r} の y 成分を表す。式 (5.A.12) を式 (5.A.25) に代入し、 y を球面調和関数で書き、 θ , ϕ の積分を行うと、 $[\eta]$ は次のように書かれる。

$$[\eta] = \frac{iN_A R}{\sqrt{6}M\eta_0 g} (f_{1(-1),x} - f_{11,x}) \quad (5.A.26)$$

上に述べたように $\mathbf{T}_{lm}^{l' m'} \propto \delta_{ll'}$ であるから、連立方程式 (5.A.24) を解くには、 $l = l' = 1$ の場合のみを考えればよい。 $\mathbf{T}_{1m}^{1m'}$ を具体的に書くと次のようになる。

$$\mathbf{T}_{10}^{10} = \frac{1}{6\pi\eta_0 R} \left(\frac{1}{3}\mathbf{I} - \frac{1}{5\sqrt{6}}\mathbf{K}_0 \right)$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{T}_{11}^{11} &= \mathbf{T}_{1(-1)}^{1(-1)} = \frac{1}{6\pi\eta_0 R} \left(\frac{1}{3} \mathbf{I} + \frac{1}{10\sqrt{6}} \mathbf{K}_0 \right) \\
\mathbf{T}_{11}^{10} &= \mathbf{T}_{10}^{1(-1)} = \mathbf{T}_{10}^{11*} = \mathbf{T}_{1(-1)}^{10*} = -\frac{1}{60\sqrt{2}\pi\eta_0 R} \mathbf{K}_1 \\
\mathbf{T}_{11}^{1(-1)} &= \mathbf{T}_{1(-1)}^{11*} = -\frac{1}{60\pi\eta_0 R} \mathbf{K}_2
\end{aligned} \tag{5.A.27}$$

ベクトル $(i, 1, 0, 0, 0, 0, -i, 1, 0)$ が $\mathbf{T}_{1m}^{1m'}$ を mm' 要素とする Hermite 行列 ($\mathbf{T}_{1m}^{1m'}$) の固有ベクトルであり, それに付随する固有値が $(20\pi\eta_0 R)^{-1}$ であるので, 解 \mathbf{f}_{1m} は次のように書ける ($l \neq 1$ の場合, $\mathbf{f}_{1m} = \mathbf{0}$).

$$\mathbf{f}_{10} = \mathbf{0}, \quad \mathbf{f}_{1(\mp 1)} = -\frac{10\pi\eta_0 g R^2}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \pm i \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{5.A.28}$$

これを式 (5.A.26) に代入すると, Einstein の粘度式が得られる.

$$[\eta] = \frac{10\pi N_A R^3}{3M} \tag{5.A.29}$$

参考文献

1. J. G. Kirkwood and J. Riseman, *J. Chem. Phys.*, **16**, 565 (1948).
2. H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions," Harper and Row, New York (1971). The electronic edition (<http://www.mol-sci.polym.kyoto-u.ac.jp/archives/redbook.pdf>) is available.
3. P. L. Auer and C. S. Gardner, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1545 (1955); *ibid*, **23**, 1556 (1955).
4. T. Yoshizaki and H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **73**, 578 (1980).

6章 動的性質

稀薄溶液中の高分子鎖は、溶媒分子との衝突により時々刻々その形態を変える。これまでの章では、そのように様々な形態をとる高分子鎖に関係する物理量の平衡平均を問題にしてきた。この章では、物理量の時間変化について考える。先ず、Brown 運動がどのように記述されるかを簡単に振り返ってから、高分子鎖の運動の記述について説明する。（さらに、理論と実験の比較にも言及する。）

6.1 Brown 運動

Brown 運動は、溶媒分子に比べて大きな粒子が、熱運動する溶媒分子との衝突によって、不規則に位置と運動量を変化させるような運動である。植物学者 R. Brown が、水に浮かぶ花粉を顕微鏡で観察したときに、花粉が不規則に運動することを発見した（1827）ことから、発見者の名前に因んで Brown 運動と呼ばれている。今日、Brown 運動が溶媒分子の熱運動によって生じていることは誰も疑わないが、原子・分子の实在が未だ完全には明らかにされていない 20 世紀初頭（1905）に、現象の本質を見抜いたのは Einstein の慧眼である¹。

Brown 粒子の運動を記述する方程式としては、運動量に関する確率微分方程式である Langevin 方程式、位置と運動量の分布関数の時間発展を記述する Fokker-Planck 方程式、位置の分布関数の時間発展を記述する Smolchowski 方程式がある^{2,3}。なお、電子計算機の性能が向上した現在、分子動力学（MD, **M**olecular **D**ynamics）法を用いて、Brown 粒子のみならず個々の溶媒分子の運動を調べることができる。

6.1.1 確率過程としての Brown 運動

Brown 粒子の位置あるいは運動量は、溶媒分子との乱雑な衝突によって、時々刻々変化する。ある衝突から次の衝突までの時間間隔を特徴付ける時間スケールを τ_c とする。 τ_c に比べて十分長い時間スケール τ ($\tau_c \ll \tau$) における運動量の変化は、時間 τ の間に起こる無数の衝突によって受ける力積の総和に等しい。個々の力積は互いに独立と見なせるので、時間 τ の間に生じる運動量変化は、独立な微小量の総和としての性質を持ち、したがって運動量は確率変数 (stochastic variable) とみなすことができる。さらに、位置はそのような運動量 (速度) を時間について積分したものであるから、位置もまた確率変数とみなすことができる。このような位置あるいは運動量は、確率過程 (stochastic process) の一つである Markov 過程 (Markov process) として取り扱うことができる。以下では、先ず Markov 過程の定義を述べ、次に Markov 過程に従う確率変数の分布関数の時間発展を記述する Fokker-Planck 方程式について説明する。

Markov 過程

時間 t とともに変動する連続な確率変数 $x(t)$ を考える。 n 個の時系列点 t_1, \dots, t_n ($0 \leq t_1 < \dots < t_n$) における x がそれぞれ $x_1 \sim x_1 + dx_1, \dots, x_n \sim x_n + dx_n$ の範囲の値をとる確率が $P_n(x_1 t_1; \dots; x_n t_n) dx_1 \dots dx_n$ で与えられるとき、 $P_n(x_1 t_1; \dots; x_n t_n)$ を n 体分布関数と呼ぶ。

連続する二つの時系列点 t_i, t_{i+1} における事象の間に全く相関がない、完全にランダムな確率過程 (pure random process) の場合、 P_n は、次のように、1 体分布関数 $P_1(x_i t_i)$ ($i = 1, \dots, n$) の積で書かれる。

$$P_n(x_1 t_1; \dots; x_n t_n) = P_1(x_1 t_1) \dots P_1(x_n t_n) \quad (6.1)$$

連続する二つの時系列点 t_1, t_2 における事象の間に相関があり、 t_2 である事象が起こる確率が先行する t_1 で起こった事象にのみ依存するような確率過程を Markov 過程と呼ぶ。Markov 過程は 2 体分布関数 $P_2(x_1 t_1; x_2 t_2)$ が与えられれば一義的に決まる。時刻 t_1 において事象 x_1 が起こったとき、時刻 t_2 において起こる事象 x_2 の分布関数 — 条件付分布関数 (conditional

probability density) $K_1(x_2t_2|x_1t_1)$ は次のように定義される.

$$P_2(x_1t_1; x_2t_2) = P_1(x_1t_1)K_1(x_2t_2|x_1t_1) \quad (6.2)$$

定義より, K_1 は次の規格化条件を満たす.

$$\int K_1(x_2t_2|x_1t_1) dx_2 = 1 \quad (6.3)$$

また, 次の関係式が成り立つ.

$$P_1(x_2t_2) = \int P_1(x_1t_1)K_1(x_2t_2|x_1t_1) dx_1 \quad (6.4)$$

一般に, t_1 と t_2 の差が大きくなると, 二つの事象の間に相関はなくなるので, K_1 は次のような性質を持つ.

$$\lim_{t_2-t_1 \rightarrow \infty} K_1(x_2t_2|x_1t_1) = P_1(x_2t_2) \quad (6.5)$$

時刻 t_1, \dots, t_{n-1} においてそれぞれ事象 x_1, \dots, x_{n-1} が起こったとき, 時刻 t_n において起こる事象 x_n の条件付分布関数を $K_{n-1}(x_nt_n|x_1t_1; \dots; x_{n-1}t_{n-1})$ と書く. Markov 過程では, 事象 x_n の確率分布は x_{n-1} のみに依存し, 事象 x_1, \dots, x_{n-2} には依存しないので, K_{n-1} は K_1 と同等である.

$$K_{n-1}(x_nt_n|x_1t_1; \dots; x_{n-1}t_{n-1}) = K_1(x_nt_n|x_{n-1}t_{n-1}) \quad (6.6)$$

したがって, 3 体分布関数 P_3 は, 次のように, P_1, K_1 で書くことができる.

$$\begin{aligned} P_3(x_1t_1; x_2t_2; x_3t_3) &= P_1(x_1t_1) K_1(x_2t_2|x_1t_1) K_2(x_3t_3|x_1t_1; x_2t_2) \\ &= P_1(x_1t_1) K_1(x_2t_2|x_1t_1) K_1(x_3t_3|x_2t_2) \end{aligned} \quad (6.7)$$

また, P_2, P_3 の間には次の関係がある.

$$P_2(x_1t_1; x_3t_3) = \int P_3(x_1t_1; x_2t_2; x_3t_3) dx_2 \quad (6.8)$$

式 (6.2), (6.7), (6.8) より, K_1 に対する次の積分方程式が得られる.

$$K_1(x_3t_3|x_1t_1) = \int K_1(x_2t_2|x_1t_1) K_1(x_3t_3|x_2t_2) dx_2 \quad (6.9)$$

式 (6.9) を Markov 積分方程式, あるいは Chapman–Kolmogorov (CK) 方程式と呼ぶ. [式 (6.4) を Markov 積分方程式と呼ぶこともある.]

$P_2(x_1t_1; x_2t_2)$ が $t_2 - t_1$ のみに依存する, すなわち P_2 が次のように書かれる Markov 過程を定常 (stationary) Markov 過程と呼ぶ.

$$P_2(x_1t_1; x_2t_2) = P_2(x_1, x_2; t_2 - t_1) \quad (6.10)$$

Fokker–Planck 方程式

CK 方程式 (6.9) は, $K_1(x_2t_2|x_1t_1)$ から $K_1(x_3t_3|x_1t_1)$ を導く式と見なせば, K_1 の時間発展を記述すると考えることができる. このような CK 方程式と同等な内容を持ち, t に関する $P_1(xt)$ の導関数を与える基礎方程式を一般にマスター方程式 (master equation) と呼ぶ. また, $P_1(xt)$ の t に関する導関数と x に関する 1 階および 2 階導関数との関係を与える偏微分方程式を特に Fokker–Planck (FP) 方程式と呼ぶ. 以下では, 3 次元定常 Markov 過程 $\mathbf{x}(t)$ を考え, その FP 方程式を導く.

ここでもう一度, Markov 過程として Brown 粒子の分布関数の時間発展を考えるときの時間スケールについて注意しておく. この節の冒頭にも述べたように, τ_c の時間スケールで生じる溶媒分子との衝突が無数に積算されてはじめて $\mathbf{x}(t)$ が確率過程とみなせるようになるので, $\mathbf{x}(t)$ の変化を記述する時間スケール τ は τ_c に比べて十分大きい. さらに, そのような確率変数 \mathbf{x} が多数のステップを経ることによって (1 体) 分布関数 $P_1(\mathbf{x}; t)$ が変化するので, P_1 が変化する時間スケール τ_r は τ に比べて十分大きい. したがって, FP 方程式で Brown 運動を記述する際には, 暗黙のうちに次の関係を満足する時間スケール τ の存在を仮定している.

$$\tau_c \ll \tau \ll \tau_r \quad (6.11)$$

定常 Markov 過程なので, 式 (6.4) を次のように書くことができる.

$$P_1(\mathbf{x}; t) = \int P_1(\mathbf{x}_1; t_1) K_1(\mathbf{x}|\mathbf{x}_1; t - t_1) d\mathbf{x}_1 \quad (6.12)$$

これをさらに次のように書き換える.

$$P_1(\mathbf{x}; t + \tau) = \int P_1(\mathbf{x} - \Delta\mathbf{x}; t) \Psi(\Delta\mathbf{x}|\mathbf{x} - \Delta\mathbf{x}; \tau) d(\Delta\mathbf{x}) \quad (6.13)$$

ここで, $\Psi(\Delta \mathbf{x} | \mathbf{x} - \Delta \mathbf{x}; \tau)$ は確率変数が $\mathbf{x} - \Delta \mathbf{x}$ から $\mathbf{x} \rightarrow \Delta \mathbf{x}$ だけ微小変位する際の遷移確率 (transition probability) を表し, 次のように定義される.

$$\Psi(\Delta \mathbf{x} | \mathbf{x} - \Delta \mathbf{x}; \tau) = K_1(\mathbf{x} | \mathbf{x} - \Delta \mathbf{x}; \tau) \quad (6.14)$$

定義より, $\Psi(\Delta \mathbf{x} | \mathbf{x}; \tau)$ は次の規格化条件を満たす.

$$\int \Psi(\Delta \mathbf{x} | \mathbf{x}; \tau) d(\Delta \mathbf{x}) = 1 \quad (6.15)$$

$P_1(\mathbf{x}; t + \tau)$ を τ について, また $P_1(\mathbf{x} - \Delta \mathbf{x}; t)$ と $\Psi(\Delta \mathbf{x} | \mathbf{x} - \Delta \mathbf{x}; \tau)$ を $\Delta \mathbf{x}$ について, それぞれ次のように Taylor 展開する.

$$P_1(\mathbf{x}; t + \tau) = P_1(\mathbf{x}; t) + \tau \frac{\partial P_1}{\partial t} + \cdots$$

$$\begin{aligned} P_1(\mathbf{x} - \Delta \mathbf{x}; t) &= P_1(\mathbf{x}; t) - (\Delta \mathbf{x}) \cdot \nabla_x P_1 \\ &\quad + \frac{1}{2} (\Delta \mathbf{x})(\Delta \mathbf{x}) : \nabla_x \nabla_x P_1 + \cdots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi(\Delta \mathbf{x} | \mathbf{x} - \Delta \mathbf{x}; \tau) &= \Psi(\Delta \mathbf{x} | \mathbf{x}; \tau) - (\Delta \mathbf{x}) \cdot \nabla_x \Psi \\ &\quad + \frac{1}{2} (\Delta \mathbf{x})(\Delta \mathbf{x}) : \nabla_x \nabla_x \Psi + \cdots \end{aligned} \quad (6.16)$$

式 (6.16) を式 (6.13) に代入して $\Delta \mathbf{x}$ について平均し, 高次モーメントを含む項を無視すると, 次の FP 方程式を得る.

$$\frac{\partial P_1}{\partial t} = -\nabla_x \cdot (\mathbf{a}^{(1)} P_1) + \frac{1}{2} \nabla_x \nabla_x : (\mathbf{a}^{(2)} P_1) \quad (6.17)$$

$\mathbf{a}^{(1)}$ と $\mathbf{a}^{(2)}$ は次のように定義される 1 階および 2 階テンソルである.

$$\mathbf{a}^{(1)} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \langle \Delta \mathbf{x} \rangle_1 / \tau$$

$$\mathbf{a}^{(2)} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \langle (\Delta \mathbf{x})(\Delta \mathbf{x}) \rangle_1 / \tau \quad (6.18)$$

式 (6.18) の $\langle \Delta \mathbf{x} \rangle_1$ と $\langle (\Delta \mathbf{x})(\Delta \mathbf{x}) \rangle_1$ はそれぞれ次のように定義される 1 階と 2 階のテンソル・モーメントである.

$$\langle \Delta \mathbf{x} \rangle_1 = \int (\Delta \mathbf{x}) \Psi(\Delta \mathbf{x} | \mathbf{x}; \tau) d(\Delta \mathbf{x})$$

$$\langle(\Delta\mathbf{x})(\Delta\mathbf{x})\rangle_1 = \int (\Delta\mathbf{x})(\Delta\mathbf{x})\Psi(\Delta\mathbf{x}|\mathbf{x};\tau) d(\Delta\mathbf{x}) \quad (6.19)$$

ただし、 $\langle \rangle_1$ は初期値 \mathbf{x} を固定した条件付平均を意味する。

Markov 過程の一例として 3 次元酔歩 (random walk) 問題を考える。粒子の座標 $\mathbf{R}(t)$ を確率変数とする分布関数を $P_1(\mathbf{R};t)$ とする。必要となるテンソル・モーメントは次のように書かれる。

$$\langle\Delta\mathbf{R}\rangle_1 = 0$$

$$\langle(\Delta\mathbf{R})(\Delta\mathbf{R})\rangle_1 = \frac{1}{3}\langle(\Delta\mathbf{R})^2\rangle\mathbf{I} \quad (6.20)$$

\mathbf{I} は単位テンソルである。条件 (6.11) の下では、 $\langle(\Delta\mathbf{R})^2\rangle \propto t$ となるので、式 (6.17) より、この場合の FP 方程式は次のような拡散方程式になる。

$$\frac{\partial P_1}{\partial t} = D\nabla_R^2 P_1 \quad (6.21)$$

ただし、 D は次のように定義される拡散係数である。

$$D = \frac{1}{6} \frac{\langle(\Delta\mathbf{R})^2\rangle}{t} \quad (6.22)$$

6.1.2 Brown 運動

Langevin 方程式

溶媒中に浮かぶ Brown 粒子は、溶媒分子との衝突を繰り返して、その運動量 \mathbf{p} 、さらには位置 \mathbf{R} が時間とともに変化する。その \mathbf{R} のみに着目すれば、上で考えた 3 次元酔歩問題と同等であり、その分布関数の時間発展は式 (6.21) で記述できる。

Brown 粒子の位置だけではなく、その運動量の時間変化を問題とする場合には、次の運動方程式 — Langevin 方程式が用いられる。

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\zeta}{m}\mathbf{p} + \mathbf{K} + \mathbf{A}(t) \quad (6.23)$$

ここで、 ζ は Brown 粒子が溶媒中を移動する際の摩擦係数 (friction coefficient)、 m は粒子の質量、 \mathbf{K} は粒子に働く外力、そして $\mathbf{A}(t)$ は溶媒分子

が衝突によって粒子に及ぼすランダムな力である。溶媒分子は、 ζ と $\mathbf{A}(t)$ によって特徴付けられる連続媒体で置き換えられている。

$\mathbf{A}(t)$ は時間とともにランダムに変化する確率変数であり、次の二つの統計的性質を満たすものとする。

$$\langle \mathbf{A}(t) \rangle = \mathbf{0}$$

$$\langle \mathbf{A}(t)\mathbf{A}(t+\tau) \rangle = C\delta(\tau)\mathbf{I} \quad (6.24)$$

1 番目の条件はランダムな力が等方的であることを意味している。2 番目の条件は、1 番目の条件に加え、Langevin 方程式に付随する時間スケール τ では、異なる時刻に働く力の間に全く相関がないことを意味している。すなわち、連続する溶媒分子の衝突の時間スケール τ_c ($\sim 10^{-21}$ sec) との間に $\tau_c \ll \tau$ の関係が成り立つことが要求される。また、 \mathbf{p} が平衡値に緩和する時間スケール τ_p は m/ζ ($\sim 10^{-13}$ sec) のオーダーなので、 τ は次の条件を満たす。

$$\tau_c \ll \tau \ll \tau_p \sim m/\zeta$$

$\mathbf{A}(t)$ の時間相関関数に対する条件 (6.24) 第 2 式より、その強度スペクトル [式 (2.20) で定義] を計算すると、振動数 ω に依存しない定数となる。このことから、 $\mathbf{A}(t)$ は白いスペクトル (white spectrum) を持つという。外力が無い場合 ($\mathbf{K} = \mathbf{0}$)、式 (6.23) の解は次のように書ける。

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(0)e^{-(\zeta/m)t} + e^{-(\zeta/m)t} \int_0^t e^{(\zeta/m)t'} \mathbf{A}(t') dt' \quad (6.25)$$

この解は、決定論的に $\mathbf{p}(t)$ を与えるものではなく、初期値 $\mathbf{p}(0)$ の Brown 粒子が同条件下で無数にあるとき、式 (6.24) の統計的性質を反映して、 $\mathbf{p}(t)$ の統計平均を与える式である。 $\langle \mathbf{p}(t) \rangle$ 、 $\langle |\mathbf{p}(t)|^2 \rangle$ はそれぞれ次のように与えられる。

$$\langle \mathbf{p}(t) \rangle = \mathbf{p}(0)e^{-(\zeta/m)t}$$

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{p}(t)|^2 \rangle &= |\mathbf{p}(0)|^2 e^{-2(\zeta/m)t} \\ &\quad + Ce^{-2(\zeta/m)t} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{(\zeta/m)(t'+t'')} \langle \mathbf{A}(t') \cdot \mathbf{A}(t'') \rangle \\ &= |\mathbf{p}(0)|^2 e^{-2(\zeta/m)t} + \frac{3Cm}{2\zeta} [1 - e^{-2(\zeta/m)t}] \end{aligned} \quad (6.26)$$

二つ目の平均値より, $t \rightarrow \infty$ のとき, Brown 粒子 1 個の平均運動エネルギー $\langle |\mathbf{p}(\infty)|^2 \rangle / 2m$ は $3C/4\zeta$ となり, これが絶対温度 T における平均運動エネルギー $\frac{3}{2}k_B T$ に等しいとすると, $C = 2\zeta k_B T$ となる. したがって, 条件 (6.24) 第 2 式は次のように書かれる.

$$\langle \mathbf{A}(t) \mathbf{A}(t+\tau) \rangle = 2\zeta k_B T \delta(\tau) \mathbf{I} \quad (6.27)$$

この関係式はランダムな揺動力と摩擦係数を関係付けるもので, 揺動散逸定理 (fluctuation-dissipation theorem) と呼ばれる.

式 (6.25), (6.27) より, 時間 t の間に Brown 粒子が移動する距離 ΔR の平均二乗 $\langle \Delta R^2 \rangle$ は, 次のように, \mathbf{p} の時間相関関数 (附録 6.A) を用いて書くことができる (附録 6.B).

$$\begin{aligned} \langle \Delta R^2 \rangle &= 2 \int_0^t (t-s) \frac{\langle \mathbf{p}(0) \mathbf{p}(t) \rangle}{m^2} ds \\ &= \frac{6k_B T}{\zeta} t - \frac{6mk_B T}{\zeta^2} [1 - e^{-(\zeta/m)t}] \end{aligned} \quad (6.28)$$

この結果は, 式 (3.10) [あるいは (3.23)] で与えられるみみず鎖の平均二乗両端間距離 $\langle R^2 \rangle$ に対する結果において, q (あるいは $1/2\lambda$) を m/ζ で, L を t で置き換え, 全体に $3k_B T/m$ を掛けたものに等しい. みみず鎖が最初の単位接線ベクトルの方向にどれだけ伸びるのが, Brown 粒子が初期運動量の方向にどれだけ進むのかに対応している. 前者では単位接線ベクトルの大きさが 1 に固定されているのに対して, 後者では運動量の大きさが固定されていない点を除けば, 二つの問題は本質的に同等である.

Fokker-Planck 方程式

Langevin 方程式 (6.23) より, 微小時間 τ の間の \mathbf{p} の増分 $\Delta \mathbf{p}$ は次のようなる.

$$\Delta \mathbf{p} = -\left(\frac{\zeta}{m} \mathbf{p} - \mathbf{K}\right) \tau + \int_0^\tau \mathbf{A}(t) dt \quad (6.29)$$

これと式 (6.24), (6.27) を用いると $\Delta \mathbf{p}$ のテンソル・モーメントは次のように評価できる.

$$\mathbf{a}^{(1)} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \langle \Delta \mathbf{p} \rangle_1 / \tau = -\frac{\zeta}{m} \mathbf{p} + \mathbf{K}$$

$$\mathbf{a}^{(2)} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \langle (\Delta \mathbf{p})(\Delta \mathbf{p}) \rangle_1 / \tau = 2\zeta k_B T \mathbf{I} \quad (6.30)$$

微小時間 τ の間における Brown 粒子の変位 $\Delta \mathbf{R}$ は \mathbf{p} を用いて次のように書ける.

$$\Delta \mathbf{R} = \frac{\mathbf{p}}{m} \tau \quad (6.31)$$

したがって, \mathbf{R} と \mathbf{p} の分布関数 $P(\mathbf{R}, \mathbf{p}; t)$ は次の積分方程式を満たす.

$$\begin{aligned} P(\mathbf{R}, \mathbf{p}; t + \tau) &= \int P(\mathbf{R} - \Delta \mathbf{R}, \mathbf{p} - \Delta \mathbf{p}; t) \\ &\quad \times \Psi(\Delta \mathbf{R}, \Delta \mathbf{p} | \mathbf{R} - \Delta \mathbf{R}, \mathbf{p} - \Delta \mathbf{p}; \tau) d(\Delta \mathbf{R}) d(\Delta \mathbf{p}) \end{aligned} \quad (6.32)$$

ただし, Ψ は次のように定義される遷移確率である.

$$\begin{aligned} \Psi(\Delta \mathbf{R}, \Delta \mathbf{p} | \mathbf{R} - \Delta \mathbf{R}, \mathbf{p} - \Delta \mathbf{p}; \tau) \\ = \delta[\Delta \mathbf{R} - (\mathbf{p}/m)\tau] K_1(\Delta \mathbf{p} | \mathbf{p} - \Delta \mathbf{p}; \tau) \end{aligned} \quad (6.33)$$

式 (6.17) の導出に習って, 式 (6.33) から偏微分方程式を導き, 次の FP 方程式を得る.

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} P + \mathbf{K} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} P = \zeta \left[\nabla_{\mathbf{p}} \cdot \left(\frac{\mathbf{p}}{m} P \right) + k_B T \nabla_{\mathbf{p}}^2 P \right] \quad (6.34)$$

ただし, K_1 を用いて計算するテンソル・モーメントの値として, Langevin 方程式に基づいて評価した結果 (6.30) を用いた.

$t \rightarrow \infty$ の平衡状態において, 分布関数 P は時間に依存しないので, $\partial P / \partial t = 0$ となる. このとき, FP 方程式 (6.34) の解は次のような Maxwell-Boltzmann 分布となる.

$$P \propto \exp\{-[p^2/2m + V(\mathbf{R})]/k_B T\} \quad (6.35)$$

ただし, 外力 \mathbf{K} はポテンシャル・エネルギー $V(\mathbf{R})$ によって生じるものとした.

$$\mathbf{K} = -\nabla_{\mathbf{R}} V(\mathbf{R}) \quad (6.36)$$

拡散方程式

FP 方程式 (6.34) に射影演算子法を適用して Brown 粒子の座標 \mathbf{R} の分布関数の時間発展方程式を導き、さらに時間・空間スケールに対する粗視化 (coarsegraining) を行うことによって、拡散方程式 — Smoluchowski 方程式 (6.21) を導くことができる。

前にも述べたように、Brown 粒子の運動状態の変化の速さは、運動量 \mathbf{p} の緩和時間の目安となる $\tau_p = m/\zeta$ で特徴付けられる。緩和時間 τ_p に比べて十分長い時間 τ が経過すると、 \mathbf{p} の分布は、初期値に依らず、Maxwell 分布になる。そのような時間スケール τ で系を見たとき、 \mathbf{R} の分布関数 $P(\mathbf{R}, t)$ の時間発展は次の拡散方程式で記述される (附録 6.C)。

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{D} \right) P(\mathbf{R}, t) = 0 \quad (6.37)$$

ただし、 \mathcal{D} は次のように定義される拡散演算子である。

$$\mathcal{D} = D \nabla_R \cdot \left(\nabla_R - \frac{\mathbf{K}}{k_B T} \right) \quad (6.38)$$

ここで、 D は式 (6.21) に現れた拡散係数であり、次のように ζ と関係付けられる (Einstein の関係)。

$$D = k_B T / \zeta \quad (6.39)$$

拡散方程式 (6.37) を連続の式 (continuity equation) の形に書くと次のようになる。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\nabla_R \cdot \mathbf{J} \quad (6.40)$$

ここで、 \mathbf{J} は確率密度流束 (probability density flux) であり、次のように与えられる。

$$\mathbf{J} = \frac{1}{\zeta} P \mathbf{K} - D \nabla_R P \quad (6.41)$$

Brown 粒子が流れの場合 \mathbf{v} の中にある場合、 \mathbf{J} は次のように書かれる。

$$\mathbf{J} = P \mathbf{v} + \frac{1}{\zeta} P \mathbf{K} - D \nabla_R P \quad (6.42)$$

6.2 高分子鎖の拡散モデルに関する一般的考察

高分子鎖の動力学モデルとしては、Rouse⁵ と Zimm⁶ のばね・ビーズ模型が有名であるが、それに先立って、Kirkwood⁷ が分布関数の時間発展を記述する基礎方程式の一般的定式化を行っている。具体的な理論結果の多くは、ばね・ビーズ模型に基づいて導かれているが、高分子動力学モデルの一般的定式化を考える上で、Kirkwood 理論は重要であるので、ばね・ビーズ模型の前に、Kirkwood 理論を簡単に説明する。

6.2.1 Kirkwood's Fokker-Planck 方程式

高分子鎖の動的モデルとして、 $n+1$ 個のビーズ（並進摩擦係数が ζ の抵抗点）を n 本の結合で順次つないだものを考える。外部直角座標系における $n+1$ 個のビーズの座標を $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ とし、時刻 t における \mathbf{r} の分布関数を $P(\mathbf{r}; t)$ で表すことにすると、式 (6.40), (6.42) より、 $P(\mathbf{r}; t)$ の時間発展は次の拡散方程式で記述される。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \sum_{i=0}^n \nabla_i \cdot \mathbf{J}_i \quad (6.43)$$

i 番目のビーズに付随する確率密度流束 \mathbf{J}_i は次のように与えられる。

$$\mathbf{J}_i = P \mathbf{v}_i + \frac{P}{\zeta} (-\nabla_i U + \mathbf{X}_i) - \frac{k_B T}{\zeta} \nabla_i P \quad (6.44)$$

ここで、 \mathbf{v}_i は、 \mathbf{r}_i に i 番目のビーズが存在しないときのその場所における溶媒の速度であり、 ∇_i は $\partial/\partial \mathbf{r}_i$ である。なお、 \mathbf{v}_i は高分子鎖が存在しない場合の溶媒の流れ \mathbf{v}_i^0 ではなく、流体力学的相互作用によって他のビーズが作る摂動流の寄与を含んでいることを注意しておく。また、 i 番目のビーズには高分子内ポテンシャル U によって生じる力 $-\nabla_i U$ と外力 \mathbf{X}_i が働いていると考えているので、式 (6.42) の \mathbf{K} に対応する \mathbf{K}_i を $\mathbf{K}_i = -\nabla_i U + \mathbf{X}_i$ と置いた。 \mathbf{J}_i は i 番目のビーズの移動速度 \mathbf{u}_i を用いて次のように書ける。

$$\mathbf{J}_i = P \mathbf{u}_i \quad (6.45)$$

したがって、式 (6.44) に式 (6.45) を代入し、関係 (5.1) を用いると、次の力の釣合の式 (force balance equation) が得られる。

$$-\mathbf{F}_i - \nabla_i U + \mathbf{X}_i - k_B T \nabla_i \ln P = 0 \quad (6.46)$$

この結果は、 $-k_B T \nabla_i \ln P$ を溶媒が i 番目のビーズに及ぼすランダムな力とみなせば、慣性項 ($d\mathbf{p}/dt$) を無視した Langevin 方程式 (6.23) に対応している。

式 (6.46) を式 (5.2) に代入したものを式 (6.44) に代入すると、 \mathbf{v}_i の代わりに \mathbf{v}_i^0 を用いた \mathbf{J}_i の表記が得られる。

$$\mathbf{J}_i = P \mathbf{v}_i^0 + \sum_{j=0}^n \mathbf{D}_{ij} \cdot \left[\frac{P}{k_B T} (-\nabla_j U + \mathbf{X}_j) - \nabla_j P \right] \quad (6.47)$$

ここで、 \mathbf{D}_{ij} は式 (5.3) で定義された流体力学的相互作用テンソル \mathbf{T}_{ij} (ただし、 $\mathbf{T}_{ii} = \mathbf{0}$) を用いて次のように定義される拡散テンソルである。

$$\mathbf{D}_{ij} = k_B T (\zeta^{-1} \delta_{ij} \mathbf{I} + \mathbf{T}_{ij}) \quad (6.48)$$

式 (6.1), (6.47), (6.48) から、高分子鎖の動的モデルの時間発展を記述する基礎方程式 — Kirkwood's Fokker-Planck 方程式が、次のように得られる。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\nabla^T \cdot P \mathbf{v}^0 + \nabla^T \cdot \mathbf{D} \cdot \left[\frac{P}{k_B T} (\nabla U - \mathbf{X}) + \nabla P \right] \quad (6.49)$$

ここで、 \mathbf{v} , ∇ , ... は、 i 番目の要素がそれぞれ \mathbf{v}_i , ∇_i , ... であるような列ベクトルを表し、 \mathbf{D} は、その ij 要素が \mathbf{D}_{ij} であるような、 $(n+1) \times (n+1)$ 行列を表す。同様に定義された \mathbf{T} を用いて、 \mathbf{D} は次のように書かれる。

$$\mathbf{D} = k_B T (\zeta^{-1} \mathbf{I} + \mathbf{T}) \quad (6.50)$$

ただし、この場合、 \mathbf{I} は対角要素が単位テンソルであるような $(n+1) \times (n+1)$ 行列を意味する。

6.2.2 一般化座標

上のように定義された高分子鎖の動的モデルは $3(n+1)$ 個の運動の自由度を持つ。しかし、実在高分子鎖の結合長や結合角はある決まった値を

とり、運動中もそれらの値は変わらない。このような結合長や結合角に対する拘束により、実在高分子鎖の自由度は $3(n+1)$ 個より小さい。その場合、基礎方程式がどのように書かれるかについて考える。

拘束される自由度のそれぞれを座標とするような一般化座標 (generalized coordinate) を考える。結合長と結合角が拘束されている場合、外部直角座標系における重心の座標の三つの成分、外部直角座標系に対する配向を指定する回転角、例えば、第 1, 2 結合が構成する三角形の外部直角座標系に対する (三つの) Euler 角、 $n-2$ 個の内部回転角、 n 個の結合長、そして、 $n-1$ 個の結合角の、合計 $3(n+1)$ 個の一般化座標を選ぶことができる。そのような一般化座標 [の反変成分 (contravariant component)、あるいは反変ベクトル (contravariant vector)] を、 $\mathbf{q} = (q^1, q^2, \dots, q^{3(n+1)})$ と書く。

一般化座標の中、重心座標、Euler 角、内部回転角のように自由に動くことのできる m 個 (今の場合は $n+4$ 個) の座標を非拘束座標 (unconstrained coordinates) あるいはソフト座標 (soft coordinate) と呼び、 $\mathbf{q}_s = (q^1, \dots, q^m)$ と書く。一方、結合長、結合角のように、拘束を受け、その値が一定に保たれる座標を拘束座標 (constrained coordinate) あるいはハード座標 (hard coordinate) と呼び、 $\mathbf{q}_h = (q^{m+1}, \dots, q^{3(n+1)})$ と書く。一般化座標 \mathbf{q} から直角座標 \mathbf{r} への変換は、次の (反変) 変換則 [(contravariant) transformation law] で与えられる。

$$d\mathbf{r} = \mathbf{Q} \cdot d\mathbf{q} \quad (6.51)$$

拘束座標に対して拘束が働かない場合、全 \mathbf{q} 空間における分布関数 $P(\mathbf{q}; t)$ は、式 (6.43) を座標変換して得られる次の連続の式を満たす。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -g^{-1/2} \nabla g^{1/2} \cdot \mathbf{J} \quad (6.52)$$

ここで、 $\nabla = \partial/\partial \mathbf{q}$ であり、 $g = |\mathbf{g}|$ は次のように定義される計量テンソル (metric tensor) \mathbf{g} に付随する計量行列式 (metric determinant) である。

$$\mathbf{g} = \mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{Q} \quad (6.53)$$

P の規格化条件は次のように書かれる。

$$\int g^{1/2} P d\mathbf{q} = 1 \quad (6.54)$$

(反変) 確率密度流束 $\mathbf{J} = (J^1, \dots, J^{3(n+1)})$ は, \mathbf{q} の速度 $\mathbf{u} = \langle \dot{\mathbf{q}} \rangle_q$ を用いて, $\mathbf{J} = P\mathbf{u}$ で与えられる. ただし, $\langle \dots \rangle_q$ は, (共変) 運動量 $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_{3(n+1)})$ と溶媒分子の位相変数に関する平均を意味する.

拘束がある場合, \mathbf{q}_h に付随する拘束力 \mathbf{f}_h が働いて, \mathbf{q}_h に付随する確率密度流束 $\mathbf{J}_h = P\mathbf{u}_h$ はなくなり, \mathbf{q}_s に付随する $\mathbf{J}_s = P\mathbf{u}_s$ のみを問題とする. 外力 \mathbf{X} がない場合, 拘束力 \mathbf{f} を含んだ力の釣合の式は次のように書ける.

$$\mathbf{u} = (k_B T)^{-1} \mathbf{D} \cdot [-\nabla(k_B T \ln P + U_0) + \mathbf{f}] \quad (6.55)$$

あるいは, 次のように書ける.

$$\boldsymbol{\zeta} \cdot \mathbf{u} = -\nabla(k_B T \ln P + U_0) + \mathbf{f} \quad (6.56)$$

ここで, U_0 は \mathbf{q}_s のみ依存するポテンシャルであり, \mathbf{f} は全 \mathbf{q} 空間での拘束力ベクトル $\mathbf{f} = (\mathbf{f}_s, \mathbf{f}_h)^T$ を表し, 当然のことながら, \mathbf{q}_s に付随する拘束力は存在しないので, $\mathbf{f}_s = \mathbf{0}$ である. また, \mathbf{D} は一般化座標に変換された拡散テンソルであり, $\boldsymbol{\zeta} = k_B T \mathbf{D}^{-1}$ は摩擦テンソルである.

式 (6.55) を, 二つの条件 $\mathbf{u}_h = \langle \dot{\mathbf{q}}_h \rangle_q = \mathbf{0}$, $\mathbf{f}_s = \mathbf{0}$ の下に, \mathbf{u}_s について解くと, \mathbf{J}_s は次のように書ける*.

$$\mathbf{J}_s = -(\mathbf{D}_{ss} - \mathbf{D}_{sh} \cdot \mathbf{D}_{hh}^{-1} \cdot \mathbf{D}_{hs}) \cdot [\nabla_s P + (k_B T)^{-1} P \nabla_s U_0] \quad (6.57)$$

$\mathbf{q}_h = \mathbf{q}_h^0$ の拘束がある場合, 全 \mathbf{q} 空間におけるの分布関数 $P(\mathbf{q}; t)$ と \mathbf{q}_s 空間での分布関数 $\bar{P}(\mathbf{q}_s; t)$ との間には次の関係がある.

$$P = C(\mathbf{q}_h) \delta(\mathbf{q}_h - \mathbf{q}_h^0) \bar{P}(\mathbf{q}_s; t), \quad (6.58)$$

*式 (6.55) を次のように書く.

$$\begin{pmatrix} \mathbf{u}_s \\ \mathbf{u}_h \end{pmatrix} = (k_B T)^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{ss} & \mathbf{D}_{sh} \\ \mathbf{D}_{hs} & \mathbf{D}_{hh} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -\nabla_s(k_B T \ln P + U_0) + \mathbf{f}_s \\ -\nabla_h(k_B T \ln P + U_0) + \mathbf{f}_h \end{pmatrix}$$

$\mathbf{u}_h = \mathbf{0}$, $\mathbf{f}_s = \mathbf{0}$, そして $-\nabla_h(k_B T \ln P + U_0) = \mathbf{0}$ であることに留意すると, 上式は次のように書き換えられる.

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_s &= -(k_B T)^{-1} \mathbf{D}_{ss} \cdot \nabla_s(k_B T \ln P + U_0) + (k_B T)^{-1} \mathbf{D}_{sh} \cdot \mathbf{f}_h, \\ \mathbf{0} &= -(k_B T)^{-1} \mathbf{D}_{hs} \cdot \nabla_s(k_B T \ln P + U_0) + (k_B T)^{-1} \mathbf{D}_{hh} \cdot \mathbf{f}_h. \end{aligned}$$

2 番目の式を \mathbf{f}_h について解いて得られる $\mathbf{f}_h = \mathbf{D}_{hh}^{-1} \cdot \mathbf{D}_{hs} \cdot \nabla_s(k_B T \ln P + U_0)$ を 1 番目の式に代入すると, 式 (6.57) が得られる.

式 (6.52) より, \bar{P} に対する拡散方程式は次のようになる.

$$\frac{\partial \bar{P}}{\partial t} = -\bar{g}^{-1/2} \nabla_s \bar{g}^{1/2} \cdot \mathbf{J}_s \quad (6.59)$$

ここで, \bar{g} は次のように定義される.

$$\bar{g} = g(\mathbf{q}_s, \mathbf{q}_h^0) C^2(\mathbf{q}_h^0) \quad (6.60)$$

また, \bar{P} の規格化条件は次のように書かれる.

$$\int \bar{g}^{1/2} \bar{P} d\mathbf{q}_s = 1 \quad (6.61)$$

拡散方程式 (6.59) は, そのままでは解析的に理論を展開するのが困難であり, より単純な高分子動力学モデルを用いる必要がある. そのようなモデルとして, 非常に有効で, 現在も用いられているのが, 次節のばね・ビーズ模型である.

6.3 ばね・ビーズ模型

6.3.1 モデルと基礎式

ばね・ビーズ模型は, 高分子の静的物性の記述に用いられた, ガウス鎖の動力学への拡張モデルと見なすことができる. ばね・ビーズ模型は, 平衡長が 0, 平均二乗長が l^2 の Hooke ばね n 本で $n+1$ 個のビーズを繋いだものである. したがって, 高分子鎖の形態を指定するのに, ビーズの座標 $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ を直接用いることができ, その拡散方程式は式 (6.49) で与えられる. したがって, 式 (6.49) に含まれる $\nabla_j U$ の表記が与えられれば, 拡散方程式が完成する.

ビーズ間の排除体積がない場合, 1 本の高分子鎖の分子内ポテンシャル U は次のように与えられる.

$$U = \frac{\alpha}{2} \sum_{j=1}^n (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1})^2 \quad (6.62)$$

ばねの力定数 α は次式で与えられるものとする.

$$\alpha = 3k_B T / l^2 \quad (6.63)$$

なお、力定数が温度に比例するのは、ばねの平均二乗長を l^2 としたためである。式 (6.62) より、 $\nabla_j U$ は次のようになる。

$$\begin{aligned}\nabla_j U &= \alpha(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1) && \text{for } j = 0 \\ &= \alpha(-\mathbf{r}_{j-1} + 2\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j+1}) && \text{for } 1 \leq j \leq n-1 \\ &= \alpha(-\mathbf{r}_{n-1} + \mathbf{r}_n) && \text{for } j = n\end{aligned}\quad (6.64)$$

式 (6.62), (6.64) を行列表記で書くと、それぞれ次のようになる。

$$U = \frac{\alpha}{2} \mathbf{r}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{r} \quad (6.65)$$

$$\nabla U = \alpha \mathbf{A} \cdot \mathbf{r} \quad (6.66)$$

ただし、 \mathbf{A} は、 $a_{ij} = \delta_{ij} - \delta_{i,j-1}$ ($i = 1, 2, \dots, n; j = 0, 1, \dots, n$) を要素とする $n \times (n+1)$ 行列 \mathbf{a} を用いて、 $\mathbf{A} = \mathbf{a}^T \cdot \mathbf{a}$ で定義される $(n+1) \times (n+1)$ 対称行列であり、その要素は具体的には次のように与えられる。

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 2 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.67)$$

前章と同様に \mathbf{T}_{ij} に対する前平均近似を行い、 $(n+1) \times (n+1)$ 対称行列 \mathbf{H} を次のように定義する。

$$\begin{aligned}H_{ij} &= 1 && \text{for } i = j \\ &= (\zeta/6\pi\eta_0) \langle R_{ij}^{-1} \rangle_0 && \text{for } i \neq j\end{aligned}\quad (6.68)$$

$\mathbf{X} = \mathbf{0}$ の場合、以上の結果を用いると、式 (6.49) と式 (6.46) はそれぞれ次のようになる。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\nabla^T \cdot P \mathbf{v}^0 + \zeta^{-1} \nabla^T \cdot \mathbf{H} \cdot (\alpha P \mathbf{A} \cdot \mathbf{r} + k_B T \nabla P) \quad (6.69)$$

$$\mathbf{F} = -\alpha \mathbf{A} \cdot \mathbf{r} - k_B T \nabla \ln P \quad (6.70)$$

6.3.2 基準座標

式 (6.62) あるいは式 (6.65) で与えられる U は 2 次形式なので、適切な基準座標に変換することで、行列 \mathbf{A} および \mathbf{H} が対角化できれば、問題が取り扱い易くなる。具体的には、以下のように、相似変換 (similarity transformation) によって $\mathbf{H} \cdot \mathbf{A}$ を、合同変換 (congruent transformation) によって \mathbf{A} を同時に対角化できる変換行列 \mathbf{Q} が存在する。

$$\mathbf{Q}^{-1} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{Q} = \mathbf{\Lambda} \quad (6.71)$$

$$\mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{Q} = \mathbf{M} \quad (6.72)$$

ここで、 $\mathbf{\Lambda}$ と \mathbf{M} は対角要素がそれぞれ λ_j と μ_j の対角行列である。また、このとき、 \mathbf{Q} の逆行列の転置 \mathbf{Q}^{-1T} を用いた合同変換により、 \mathbf{H} も同時に対角化できる。

$$\mathbf{Q}^{-1} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{Q}^{-1T} = \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{M}^{-1} = \mathbf{N} \quad (6.73)$$

\mathbf{N} は対角要素が ν_j の対角行列であり、 ν_j は λ_j 、 μ_j と次のように関係付けられる。

$$\nu_j = \lambda_j / \mu_j \quad (6.74)$$

ここで、次のことを注意しておく。 $|\mathbf{A}| = 0$ であり、 \mathbf{A} の一つの固有値は 0 であり、したがって対応する $\mathbf{H} \cdot \mathbf{A}$ の固有値も 0 である。その固有値を $\lambda_0 = \mu_0 = 0$ とする。0 の固有値に対応する固有ベクトルは全ての要素が同じ値を持ち、高分子鎖の並進運動に対応している。

変換行列 \mathbf{Q} に付随する基準座標 $\boldsymbol{\xi}$ [$\boldsymbol{\xi}^T = (\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n)$] を次のように定義する。

$$\mathbf{r} = \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\xi}, \quad \boldsymbol{\xi} = \mathbf{Q}^{-1} \cdot \mathbf{r} \quad (6.75)$$

$$\boldsymbol{\nabla} = \mathbf{Q}^{-1T} \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{\xi}}, \quad \boldsymbol{\nabla}^T = \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{\xi}}^T \cdot \mathbf{Q}^{-1} \quad (6.76)$$

ただし、外部直角座標系において、 \mathbf{r}_j と $\boldsymbol{\xi}_j$ はそれぞれ $\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ 、 $\boldsymbol{\xi}_j = (X_j, Y_j, Z_j)$ と書ける。

高分子溶液の粘弾性を考える場合には、高分子鎖が存在しない時の溶媒の流れ \mathbf{v}_j^0 として、次のように与えられる強度 g を持つ剪断流 (5.4) を考える。

$$g = g_0 e^{i\omega t} \quad (6.77)$$

基準座標系で書いた溶媒の流れ \mathbf{v}_ξ^0 は $\mathbf{v}^0 = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{v}_\xi^0$ で与えられるので、拡散方程式 (6.69) は、基準座標系で次のように書ける.

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\nabla_\xi^T \cdot \mathbf{v}_\xi^0 P + \zeta^{-1} \nabla_\xi^T \cdot (\alpha \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\xi} P + k_B T \mathbf{N} \cdot \nabla_\xi P) \quad (6.78)$$

基準座標の番号を明示的に書くと次のようになる.

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_{j=0}^n \left[-g Y_j \frac{\partial P}{\partial X_j} + \frac{\alpha \lambda_j}{\zeta} \nabla_j \cdot (\boldsymbol{\xi}_j P) + \frac{k_B T \nu_j}{\zeta} \nabla_j^2 P \right] \quad (6.79)$$

ただし, $\nabla_j = \nabla_{\xi_j}$ である.

式 (5.5) より, (複素) 固有粘度 $[\eta]$ は次のように書ける.

$$[\eta] = -\frac{N_A}{M \eta_{0g}} \langle \mathbf{y}^T \cdot \mathbf{F}_x \rangle \quad (6.80)$$

ここで, $\mathbf{x}^T = (x_0, x_1, \dots, x_n)$ であり, $\mathbf{F}_x^T = (F_{0x}, F_{1x}, \dots, F_{nx})$ は次のように与えられる.

$$\mathbf{F}_x = -\alpha \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} - k_B T \nabla_x \ln P \quad (6.81)$$

ただし, $\nabla_x^T = (\partial/\partial x_0, \partial/\partial x_1, \dots, \partial/\partial x_n)$ である. $-\langle \mathbf{y}^T \cdot \mathbf{F}_x \rangle$ を基準座標を用いて書くと, 次のようになる.

$$\begin{aligned} -\langle \mathbf{y}^T \cdot \mathbf{F}_x \rangle &= \int (\alpha \mathbf{y}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} + k_B T \mathbf{y}^T \cdot \nabla_x \ln P) P d\mathbf{r} \\ &= \alpha \langle \mathbf{y}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} \rangle = \alpha \langle \mathbf{Y}^T \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{X} \rangle \\ &= \sum_{j=1}^N \alpha \mu_j \langle X_j Y_j \rangle \end{aligned} \quad (6.82)$$

ここで, $\mathbf{X}^T = (X_0, X_1, \dots, X_n)$ である. 式 (6.79) より, $\langle X_j Y_j \rangle$ は次の微分方程式の解である.

$$\frac{\partial \langle X_j Y_j \rangle}{\partial t} = -\frac{2\alpha \lambda_j}{\zeta} \langle X_j Y_j \rangle + g \langle Y_j^2 \rangle \quad (6.83)$$

さらに, 上式に含まれる $\langle Y_j^2 \rangle$ は微分方程式の解である.

$$\frac{\partial \langle Y_j^2 \rangle}{\partial t} = -\frac{2\alpha \lambda_j}{\zeta} \langle Y_j^2 \rangle + \frac{2k_B T \nu_j}{\zeta} \quad (6.84)$$

微分方程式 (6.84) を解くと、 $\langle Y_j^2 \rangle$ は次のようになる。

$$\langle Y_j^2 \rangle = \frac{k_B T}{\alpha \mu_j} + \left(Y_{j0}^2 - \frac{k_B T}{\alpha \mu_j} \right) e^{-2\alpha \lambda_j t / \zeta} \quad (6.85)$$

この結果を微分方程式 (6.83) に代入して解くと、 $\langle X_j Y_j \rangle$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle X_j Y_j \rangle &= \frac{k_B T}{\alpha \mu_j (2\alpha \lambda_j / \zeta + i\omega)} (g - g_0 e^{-2\alpha \lambda_j t / \zeta}) \\ &\quad + \frac{1}{i\omega} \left(Y_{j0}^2 - \frac{k_B T}{\alpha \mu_j} \right) (g - g_0) e^{-2\alpha \lambda_j t / \zeta} \\ &\quad + X_{j0} Y_{j0} e^{-2\alpha \lambda_j t / \zeta} \end{aligned} \quad (6.86)$$

式 (6.85), (6.86) 中の X_{j0} と Y_{j0} はそれぞれ X_j と Y_j の時刻 $t = 0$ における初期値である。

式 (6.86) において $t \rightarrow \infty$ と置いた $\langle X_j Y_j \rangle$ の定常解を用いると、定常複素固有粘度は次のように書かれる

$$[\eta] = \frac{RT}{M\eta_0} \sum_{j=1}^n \frac{\tau_j}{1 + i\omega\tau_j} \quad (6.87)$$

ただし、 τ_j は j 番目の基準座標に付随する緩和時間であり、次のように定義される。

$$\tau_j = \frac{\zeta}{2\alpha \lambda_j} = \frac{M\eta_0 [\eta]_0}{RT \lambda_j \left(\sum_{j=1}^n \lambda_j^{-1} \right)} \quad (6.88)$$

ここで、 R は気体定数であり、 $[\eta]_0$ は $\omega = 0$ のときの固有粘度である。

複素固有粘度 $[\eta]$ と複素固有剛性率 $[G]$ の実部と虚部をそれぞれ次のように定義する。

$$[\eta] = [\eta'] - i[\eta''] \quad (6.89)$$

$$[G] = [G'] + i[G''] \quad (6.90)$$

$[G']$ と $[\eta'']$, $[G'']$ と $[\eta']$ の間にはそれぞれ次のような関係がある。

$$[G'] = \omega \eta_0 [\eta''], \quad [G''] = \omega \eta_0 [\eta'] \quad (6.91)$$

したがって, $[G']$ と $[G'']$ はそれぞれ次のように書ける.

$$\begin{aligned} [G'] &= \frac{RT}{M} \sum_{j=1}^n \frac{\omega^2 \tau_j^2}{1 + \omega^2 \tau_j^2} \\ [G''] &= \frac{RT}{M} \sum_{j=1}^n \frac{\omega \tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2} \end{aligned} \quad (6.92)$$

以上の結果より, 固有粘度と固有弾性率が緩和時間 τ_j あるいは固有値 λ_j を用いて書き表されることが分かる. 固有粘度と固有弾性率に限らず, 他の動的物理量も λ_j を用いて書くことができる.

6.3.3 固有値問題

式 (6.71) の対角化問題は, 次の固有値問題と同等である.

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\alpha}_j = \lambda_j \boldsymbol{\alpha}_j, \quad (6.93)$$

ここで, $\boldsymbol{\alpha}_j = (\alpha_{0j}, \alpha_{1j}, \dots, \alpha_{nj})$ は固有値 λ_j に付随する固有ベクトルであり, 変換行列 \mathbf{Q} は $\boldsymbol{\alpha}_j$ の要素 α_{ij} を ij 要素とする行列である.

固有値問題において添字 j は本質的ではないのでそれを省略し, さらに n が非常に大きい場合を考えているので, $r = 2i/n - 1$ の置き換え, $\alpha_{ij} = \alpha_i = \alpha(r)$ を行い, r を連続変数と見なす. そのような置き換えを行うと, 式 (6.93) は次の積分方程式になる.

$$\alpha''(r) + h \int_{-1}^1 \frac{\alpha''(s)}{|r-s|^{1/2}} ds = -\frac{N^2 \lambda}{4} \alpha(r) \quad (6.94)$$

ただし, $\alpha(r)$ は次の自由端に対応する境界条件を満たす.

$$\alpha'(\pm 1) = 0 \quad (6.95)$$

また, h は式 (5.28) で定義された素抜けパラメタである. r の代りに $x = i/n$ を用いると, 式 (6.94) は次のように書ける.

$$\alpha''(x) + 2^{1/2} h \int_0^1 \frac{\alpha''(y)}{|x-y|^{1/2}} dy = -N^2 \lambda \alpha(x) \quad (6.96)$$

その場合、境界条件は次式で与えられる。

$$\alpha'(0) = \alpha'(1) = 0 \quad (6.97)$$

当然のことながら、式 (6.94), (6.96) のいずれを用いても同じ固有値列が得られ、動的物理量の理論値は一致する。ただし、固有関数（固有ベクトル）の形は異なる。以下、素抜け極限 ($h = 0$) と非素抜け極限 ($h = \infty$) の両極限における結果のみを示す。

(i) 素抜け極限 ($h = 0$)

この場合、 \mathbf{H} は単位行列となるので、式 (6.71), (6.72) より関係式 $\mathbf{Q}^T = \mathbf{Q}^{-1}$ が成り立ち、 \mathbf{Q} は直交変換行列となる。したがって、固有関数は直交関数列となる。固有値は次のような Rouse 素抜け固有値 (free-draining eigenvalues) となる。

$$\lambda_j = \pi^2 j^2 / n^2 \quad (j = 0, 1, \dots, n) \quad (6.98)$$

式 (6.94) を用いたときの固有関数は次のようになる。

$$\begin{aligned} \alpha_j(r) &= (2/n)^{1/2} \cos(\pi jr/2) && \text{for even } j \\ &= (2/n)^{1/2} \sin(\pi jr/2) && \text{for odd } j \end{aligned} \quad (6.99)$$

一方、式 (6.96) を用いたときの固有関数は次のようになる。

$$\alpha_j(x) = (2/n)^{1/2} \cos(\pi jx) \quad (6.100)$$

式 (6.99) あるいは式 (6.100) で与えられる固有関数を Rouse 素抜け固有関数 (free-draining eigenfunctions) と呼ぶ。この固有関数は、 $h \neq 0$ の場合の近似関数としても有用である。

式 (6.87) に式 (6.98) を代入して $\omega = 0$ とおくと、式 (5.29) の結果が得られる。また、式 (6.88), (6.98) より、 τ_j は次のように書かれる。

$$\tau_j = \frac{6M\eta_0[\eta]_0}{\pi^2 RT j^2} \quad (6.101)$$

座標変換式 (6.75) は次のように書かれる。

$$\mathbf{r}_i = \sum_j \alpha_{ij} \boldsymbol{\xi}_j \quad (i = 0, 1, \dots, n) \quad (6.102)$$

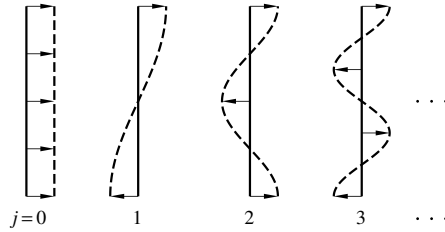


図 6.1 基準座標.

ただし, $\alpha_{ij} = \alpha_j(x)$ ($x = i/n$) である. 式 (6.100), (6.102) より, ある一つの基準座標 ξ_j のみが励起したとき, $\mathbf{r}_i = (2/n)^{1/2} \cos(\pi i j/n) \xi_j$ となる. そのときの高分子鎖の変位状態を模式的に描くと, 図 6.1 のようになる.

(ii) 非素抜け極限 ($h = \infty$)

この場合, 式 (6.94) 左辺第 1 項の $\alpha''(r)$ を無視することができる. Rouse 素抜け固有関数が近似固有関数として有効であることに留意して, $\alpha_j(r)$ を Fourier 展開 (Rouse 素抜け固有関数展開) すると, 展開係数 a_{jk} に対して次のような連立方程式が得られる.

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{a}_j = \lambda'_j \mathbf{a}_j \quad (6.103)$$

ここで, \mathbf{G} は式 (6.94) の積分核 $|r - s|^{-1/2}$ の Fourier 展開係数を要素とする行列であり, λ'_j は次のように定義される.

$$\lambda_j = (4h/N^2) \lambda'_j \quad (6.104)$$

Rouse 素抜け固有関数が近似固有関数として有効であることは, 行列 \mathbf{G} の対角要素が非対角要素に比べて大きいことを意味する. そこで, 次式で与えられる λ'_j に対する摂動解を固有値として用いる.

$$\lambda'_j = G_{jj} - \sum_{\substack{k=0 \\ \neq 0}}^{\infty} \frac{G_{jk} G_{kj}}{G_{kk} - G_{jj}} \quad (\text{Zimm}) \quad (6.105)$$

\mathbf{G} の対角要素 G_{jj} は次のように与えられる.

$$G_{jj} = \pi j^{1/2} [\pi j C(\pi j) - \frac{1}{2} S(\pi j)] \quad (6.106)$$

ここで, $C(x)$ と $S(x)$ はそれぞれ次のように定義される余弦および正弦 Fresnel 積分である.

$$\begin{aligned} C(x) &= (2\pi)^{-1/2} \int_0^x t^{-1/2} \cos t \, dt \\ S(x) &= (2\pi)^{-1/2} \int_0^x t^{-1/2} \sin t \, dt \end{aligned} \quad (6.107)$$

計算結果を式 (5.30) の形で書くと, Flory-Fox 因子 Φ_0 の値は次のようになる.

$$\Phi_0 = 2.84 \times 10^{23} \quad (h = \infty; \text{Zimm}) \quad (6.108)$$

また, j 番目の基準座標に付随する τ_j は次のように書かれる.

$$\tau_j = \frac{M\eta_0[\eta]_0}{0.586RT\lambda'_j} \quad (6.109)$$

式 (6.104), (6.105) で与えられる λ_j を Zimm の非素抜け固有値 (nondraining eigenvalues) と呼ぶ.

非素抜け極限極限の固有関数を Rouse 素抜け固有関数に等しいとする近似 (Hearst 近似⁸⁾) を用いると, 式 (6.105) において G_{jk} ($j \neq k$) の寄与は消えるので, λ'_j は次のように書ける.

$$\lambda'_j = G_{jj} \quad (6.110)$$

比較のために, 非素抜け極限における Zimm と Hearst の λ'_j 値を表 6.1 に示す. この近似を用いたときの Φ_0 値は次のようになる.

$$\Phi_0 = 2.818 \times 10^{23} \quad (h = \infty; \text{Hearst}) \quad (6.111)$$

また, h が 0, ∞ 以外の値をとるときの λ_j を, 次のように書くことができる.

$$\lambda_j = \frac{\pi^2}{N^2} \left(j^2 + \frac{4hG_{jj}}{\pi^2} \right) \quad (\text{for any } h) \quad (6.112)$$

表 6.1 非素抜け固有値 λ'_j .

j	Zimm	Hearst
0	0	0
1	4.04	4.10
2	12.79	12.87
3	24.2	24.3
4	37.9	37.9
5	53.5	53.4

この結果は素抜けと非素抜けの寄与の和の形になっている.

摂動展開 (6.105) の収束は遅く, 摂動次数を上げていってもなかなか極限值に近付かない. 収束の速い他の摂動法を用いて, 次の Φ_0 値が得られている⁹.

$$\Phi_0 = 2.856 \times 10^{23} \quad (6.113)$$

この値は, 前章で述べた Auer-Gardner 値に非常に近く, 屈曲性高分子の場合, Brown 運動を考慮してもしなくても, $[\eta]_0$ 値に対する理論予測がほぼ同じであることが分かる.

6.3.4 ばね・ビーズ模型の限界

ばね・ビーズ模型は高分子量屈曲性高分子の動的性質の記述に大きな成功をおさめた. しかし, 静的物理量や定常輸送係数の場合と同様, 実在高分子鎖の局所的な情報を完全に捨象してしまっているため, 局所的な情報が反映する短時間挙動の記述には適していない. 丁度, 結晶の微小振動に対して連続体近似を用いた Debye の比熱理論が, 高エネルギー (高振動数) 領域の記述に適していないのと事情は同じである. また, ばね・ビーズ模型は仮想的な抵抗点によって構成されているため, 実在高分子鎖の繰返し単位の回転運動などを記述することはできない. そのような目的のためには, より精巧なモデルが必要となる.

6.4 動的らせんみみず鎖

高分子鎖を構成する繰返し単位の回転運動を記述するためには、モデルの構成単位が並進の自由度に加え回転の自由度を持つ必要がある。したがって、節 6.2 で説明した Kirkwood の一般的定式化を、並進摩擦のみを持つビーズで構成されたモデルから、並進ならびに回転摩擦を持つ剛体で構成されたモデルへと拡張しなければならない。そのようなモデルの分子内ポテンシャル U としては、隣り合う剛体の相対的な配向に依存し、高分子鎖の局所的な曲げと捩れを適切に表現できるものを用いる必要があり、必然的にらせんみみず鎖を動的モデルに拡張することになる。

並進摩擦係数 ζ_t と回転摩擦係数 ζ_r を持つ、したがって並進と回転の 6 個の自由度を持つ n 個の剛体を長さ l の結合で繋いだモデルを考える。さらに、モデルの整合性の目的のために、並進の自由度のみを持つビーズ (ζ_t) を鎖の終端に付ける。外部直角座標系における i 番目 ($1 \leq p \leq n$) の剛体の中心の座標を \mathbf{r}_i とし、それに固定した局所直角座標系 (ξ_i, η_i, ζ_i) の外部直角座標系に対する Euler 角 $\Omega_i = (\theta_i, \phi_i, \psi_i)$ でその配向を表す。したがって、拘束を考えない場合の全空間の次元数は $6n + 3$ となる。この中、3 個の自由度は終端に付けたビーズに付随する。

このままでは、結合ベクトル $\mathbf{l}_i = \mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$) の配向と i 番目の剛体は無関係に運動するので、 ζ_i 軸の方向が \mathbf{l}_i の方向に一致するように、 $2n$ 個の拘束を課す。さらに、 n 個の結合ベクトルの大きさを l に固定するために、 n 個の拘束を課す。合計 $3n$ 個の拘束が課されるので、非拘束座標の数は $3n + 3$ となる。具体的には、 n 組の Euler 角 $\{\Omega_n\} = (\Omega_1, \dots, \Omega_n)$ と、外部直角座標系における鎖の位置を表すための座標 \mathbf{R}_c 、例えば重心座標である。

隣り合う i 番目と $i+1$ 番目の剛体の対配向ポテンシャル u は Ω_i と Ω_{i+1} に依存する。それが、式 (3.45) で与えられる、鎖長 Δs のらせんみみず鎖の条件付分布関数 $G(\Omega|\Omega_0; \Delta s)$ を用いて、次のように定義されとする。

$$u(\Omega_i, \Omega_{i+1}) = -k_B T \ln G(\Omega_{i+1}|\Omega_i; \Delta s) \quad (6.114)$$

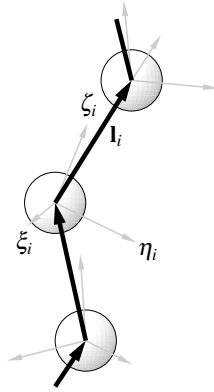


図 6.2 動的らせんみみず鎖.

鎖全体のポテンシャルエネルギー U は次のように書かれる.

$$U = \sum_{i=1}^{n-1} u(\Omega_i, \Omega_{i+1}) = -k_B T \ln \left[\prod_{i=1}^{n-1} G(\Omega_{i+1} | \Omega_i; \Delta s) \right] \quad (6.115)$$

したがって, 平衡分布関数 $P_{\text{eq}}(\{\Omega_n\})$ は次のように書かれる.

$$P_{\text{eq}}(\{\Omega_n\}) = (8\pi^2)^{-1} \prod_{p=1}^{n-1} G(\Omega_{p+1} | \Omega_p; \Delta s) \quad (6.116)$$

この平衡分布関数を用いて鎖の平均二乗両端間距離 $\langle R^2(n) \rangle$ を計算することができる. なお, n が十分大きいときの $\langle R^2(n) \rangle$ が, 全鎖長が $n\Delta s$ のらせんみみず鎖の平均二乗両端間距離 (3.49) に等しくなるような Δs の値を用いる. $\lambda\Delta s \rightarrow 0$ の極限において $\Delta s = l$ となるので, λ^{-1} に比べて Δs が小さい場合, $\Delta s \simeq l$ である.

以上のように定義されたモデルを動的らせんみみず鎖と呼ぶ. 図 6.2 はそれを模式的に示したものである. 図は, ζ_i 軸の方向に対する拘束が未だ課されていない段階のものであり, 拘束を課すことによって, ζ_i 軸が \mathbf{l}_i に重なる.

\mathbf{R}_c と $\{\Omega_n\}$ の分布関数 $P(\mathbf{R}_c, \{\Omega_n\}; t)$ を次のように書く.

$$P(\mathbf{R}_c, \{\Omega_n\}; t) \equiv P_{\text{eq}}(\{\Omega_n\}) \Phi(\mathbf{R}_c, \{\Omega_n\}; t) \quad (6.117)$$

節 6.2.2 に説明した手順に従い、さらに流体力学的相互作用を前平均する近似を用いると、非拘束座標 $(\mathbf{R}_c, \{\Omega_n\})$ 空間における Φ に対する拡散方程式は次のようになる。

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - D_c \nabla_c^2 + \mathcal{L} \right) \Phi(\mathbf{R}_c, \{\Omega_n\}; t) = 0 \quad (6.118)$$

ここで、 D_c は前章で現れた並進拡散係数であり、 $\nabla_c = \partial/\partial \mathbf{R}_c$ である。また、 \mathcal{L} は $\{\Omega_n\}$ に関する拡散演算子であり、次のように定義される。

$$\mathcal{L} = -k_B T \zeta_r^{-1} P_{\text{eq}}^{-1} \sum_{i,j=1}^n \mathbf{L}_i P_{\text{eq}} \cdot \mathbf{M}_{ij} \cdot \mathbf{L}_j \quad (6.119)$$

\mathbf{L}_i は Ω_i の関数に作用する角運動量演算子であり、式 (3.44) で定義される。また、 \mathbf{M}_{ij} は次のように定義される 3×3 行列である。

$$\mathbf{M}_{ij} = \delta_{ij} \mathbf{I} - \mathbf{E}_j^T \cdot (\mathbf{C}^{-1})_{ij} \cdot \mathbf{E}_j \quad (6.120)$$

ここで、 \mathbf{I} は 3×3 単位行列である。また、 \mathbf{E}_i は、その成分が Ω_i の関数である、 3×3 行列、 \mathbf{C} は $\{\Omega_n\}$ に依存する $3n \times 3n$ 拘束行列であるが、詳細については省略する。

導かれた拡散方程式 (6.118) は、 \mathbf{R}_c と $\{\Omega_n\}$ について分離しており、鎖の並進運動は時間に依存しない拡散係数 D_c で記述される。これは流体力学的相互作用を前平均したためである。前平均近似を行わない場合、 \mathbf{R}_c と $\{\Omega_n\}$ は分離できず、鎖全体の並進運動と内部運動は互いに独立ではなくなる。そのとき、(6.22) で定義される拡散係数 $D_c(t)$ は初期値 $D_c(0)$ から時間とともに幾分 ($\sim 10\%$) 減少して、ある一定値 $D_c(\infty)$ となる。動的光散乱実験で決定される並進拡散係数は $D_c(\infty)$ に対応している。

拡散方程式 (6.118) は、 \mathbf{C} が $\{\Omega_n\}$ に依存するので、そのままでは解析的に理論計算を進めることができない。そこで、 \mathbf{C} の前平均が行われるが、これによって ζ_i 軸と \mathbf{l}_i を一致させる拘束が部分的に破綻する。しかし、対象とする動的物理量によっては、その影響は余り大きくない。ばね・ビーズ模型では取り扱うことのできない、誘電緩和、核磁気緩和、蛍光偏光解消、動的粘弾性（高周波領域）、動的流動複屈折（高周波領域）、動的異方性光散乱、動的等方性光散乱（半屈曲性高分子）などの多くの動的物理量について研究が行われ、有用な結果が得られている。

6.A 時間相関関数

質量が m の N 個の粒子から成る系を考える。系の状態を指定する位相変数 γ は次の通りである。

$$\gamma = (\mathbf{R}, \mathbf{p}) = \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$$

系のポテンシャルエネルギーを $U(\mathbf{R})$ とすると、Hamiltonian $H(\gamma)$ は次のように書ける。

$$H(\gamma) = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + U(\mathbf{R}) \quad (6.A.1)$$

時間 t の関数である $\gamma(t)$ の時間発展は Hamilton の運動方程式によって記述される。 $\gamma(t)$ は初期値 $\gamma_0 = \gamma(0)$ の関数でもあるので、それを明記する場合、 $\gamma(t) = \gamma(\gamma_0; t)$ と書くことにする。

任意の力学変数 A は γ の関数であるので、 γ を通して、 γ_0 と t の関数となる。

$$A[\gamma(t)] = A(\gamma_0; t) = A(t) \quad (6.A.2)$$

A の時間相関関数 $\langle A(0)A(t) \rangle$ を次のように定義する。

$$\langle A(0)A(t) \rangle \equiv \int A(\gamma_0; 0) A(\gamma_0; t) f_{\text{eq}}(\gamma_0) d\gamma_0 \quad (6.A.3)$$

ここで、 $f_{\text{eq}}(\gamma)$ は γ の平衡分布関数である。

γ の分布関数 $f(\gamma; t)$ の時間発展は、Hamilton の運動方程式と同等な Liouville 方程式によって記述される。

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + i\mathcal{L} \right) f(\gamma; t) = 0 \quad (6.A.4)$$

ここで、 i は虚数単位であり、Liouville 演算子 $i\mathcal{L}$ は次のように定義される。

$$\begin{aligned} i\mathcal{L} = [\dots, H] &= \sum_{j=1}^N [(\nabla_{\mathbf{p}_j} H) \cdot \nabla_{\mathbf{R}_j} - (\nabla_{\mathbf{R}_j} H) \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j}] \\ &= \sum_{j=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_j}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{R}_j} + \mathbf{f}_j \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} \right) \end{aligned} \quad (6.A.5)$$

\mathbf{f}_j は, $U(\mathbf{R})$ によって生じる, j 番目の粒子に働く力である.

$$\mathbf{f}_j = -\nabla_{\mathbf{R}_j} U \quad (6.A.6)$$

f_{eq} は Liouville 方程式の定常解 ($\partial f_{\text{eq}}/\partial t = 0$) であり, 次のように与えられる.

$$f_{\text{eq}} = e^{-H/k_B T} \Big/ \int e^{-H/k_B T} d\gamma \quad (6.A.7)$$

力学変数 A の時間発展は次の方程式で記述される[†].

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - i\mathcal{L} \right) A = 0 \quad (6.A.8)$$

式 (6.A.4) と式 (6.A.8) の関係は, 量子力学において, 波動関数の時間発展を記述する Schrödinger 方程式と力学変数の時間発展を記述する Heisenberg 方程式の関係に対応している.

式 (6.A.4) を満たす条件付分布関数 — Green 関数 $G(\gamma|\gamma_0; t)$ は次の微分方程式の解である.

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + i\mathcal{L} \right) G(\gamma|\gamma_0; t) = \delta(t) \delta(\gamma - \gamma_0) \quad (6.A.9)$$

$G(\gamma|\gamma_0; t)$ の形式解は次のように書かれる.

$$\begin{aligned} G(\gamma|\gamma_0; t) &= e^{-i\mathcal{L}t} G(\gamma_0|\gamma_0; 0) \\ &= e^{-i\mathcal{L}t} \delta(\gamma - \gamma_0) \end{aligned} \quad (6.A.10)$$

また, $t = 0$ のときに γ_0 であった系に対して, 時刻 t における力学変数 $A(\gamma_0; t)$ は $G(\gamma|\gamma_0; t)$ を用いて次のように書かれる.

$$A(\gamma_0; t) = \int A(\gamma) G(\gamma|\gamma_0; t) d\gamma \quad (6.A.11)$$

[†]

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial t} &= \sum_{j=1}^N \left[(\nabla_{\mathbf{R}_j} A) \cdot \frac{\partial \mathbf{R}_j}{\partial t} + (\nabla_{\mathbf{p}_j} A) \cdot \frac{\partial \mathbf{p}_j}{\partial t} \right] \\ &= \sum_{j=1}^N \left[(\nabla_{\mathbf{p}_j} H) \cdot (\nabla_{\mathbf{R}_j} A) - (\nabla_{\mathbf{R}_j} H) \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_j} A) \right] = [A, H] = i\mathcal{L}A \end{aligned}$$

したがって、式 (6.A.3) は次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned}
 \langle A(0)A(t) \rangle &= \int A(\gamma) e^{-i\mathcal{L}t} \delta(\gamma - \gamma_0) A(\gamma_0) f_{\text{eq}}(\gamma_0) d\gamma d\gamma_0 \\
 &= \int A(\gamma) e^{-i\mathcal{L}t} A(\gamma) f_{\text{eq}}(\gamma) d\gamma \\
 &= \int f_{\text{eq}}(\gamma) A(\gamma) e^{i\mathcal{L}t} A(\gamma) d\gamma \\
 &= \langle A e^{i\mathcal{L}t} A \rangle
 \end{aligned} \tag{6.A.12}$$

ここで、2行目から3行目への変形においては、 \mathcal{L} が自己随伴 (self-adjoint: $\mathcal{L}^\dagger = \mathcal{L}$) であるので、 $\langle f, \mathcal{L}g \rangle = \langle \mathcal{L}^\dagger f, g \rangle$ であることを用いた。

6.B 輸送係数の時間相関関数表示

平衡ではない系が、時間とともにどのように変化するかを考えるのが非平衡統計力学である。非平衡の問題は一般には複雑であり、体系的理解は困難であるが、平衡状態からのずれが小さい系に対象を限れば、線形応答 (linear-response) と呼ばれる体系的な見方ができる⁴。外部から一般的な力 (刺激) が加わると、系は新しい平衡状態へ移行するが、その力が小さいうちは、系の応答は力に比例する — 線形不可逆現象 — と考えられる。その場合、系の応答を特徴付ける各種の輸送係数 σ は、一般的に、ある力学変数 A の時間相関関数の Fourier-Laplace 変換で表すことができる。

$$\sigma(\omega) = C \int_0^\infty \langle A(0)A(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \tag{6.B.1}$$

この表記は、角振動数 ω の周期的な小さい力が働くときの σ を与えるもので、 $\omega = 0$ とすれば、定常的な力が働く場合の σ を与える。以下では、幾つかのそのような例について説明する。

まず、Brown 粒子の並進拡散係数 D について考えよう。時間 τ の間に粒子が移動する距離 $\Delta \mathbf{R}$ は、運動量 $\mathbf{p}(t)$ を用いて次のように書ける。

$$\Delta \mathbf{R} = \frac{1}{m} \int_0^\tau \mathbf{p}(t) dt \tag{6.B.2}$$

これと式 (6.22) より, D は $\mathbf{p}(t)$ を次のように表すことができる.

$$D = \frac{1}{6m^2\tau} \int_0^\tau \int_0^\tau \langle \mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{p}(t') \rangle dt dt' \quad (6.B.3)$$

定常過程では $\langle \mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{p}(t') \rangle = \langle \mathbf{p}(0) \cdot \mathbf{p}(t' - t) \rangle$ であることを用いると, 式 (6.B.3) は次のように書き換えられる.

$$D = \frac{1}{3m^2} \int_0^\tau \left(1 - \frac{s}{\tau}\right) \langle \mathbf{p}(0) \cdot \mathbf{p}(s) \rangle ds \quad (6.B.4)$$

\mathbf{p} が平衡値に緩和する時間 τ_p に比べて十分長い時間スケールにおける D を問題とする場合は, 次の表記を用いればよい.

$$D = \frac{1}{3m^2} \int_0^\infty \langle \mathbf{p}(0) \cdot \mathbf{p}(t) \rangle dt \quad (6.B.5)$$

このような, 速度の相関関数を用いた易動度の表記は第 1 種揺動散逸定理と呼ばれる.

Langevin 方程式 (6.23) の外場がない場合 ($\mathbf{K} = \mathbf{0}$) の形式解 (6.25) より, 次の関係式が得られる.

$$\mathbf{p}(0) \cdot \langle \mathbf{p}(t) \rangle_1 = \mathbf{p}_0^2 e^{-\zeta t/m} \quad (6.B.6)$$

$\langle |\mathbf{p}(0)|^2 \rangle = 3mk_B T$ であることに留意すると, \mathbf{p} の時間相関関数は次のように書ける.

$$\langle \mathbf{p}(0) \cdot \mathbf{p}(t) \rangle = 3mk_B T e^{-\zeta t/m} \quad (6.B.7)$$

これを式 (6.B.5) に代入しても, Einstein の関係 (6.39) が得られる.

式 (6.26) の第 1 式において, $\langle |\mathbf{p}(t)|^2 \rangle = \langle |\mathbf{p}(0)|^2 \rangle = 3mk_B T$, $C = 2\zeta k_B T$ であることと, $\langle \mathbf{A}(t') \cdot \mathbf{A}(t'') \rangle = \langle \mathbf{A}(0) \cdot \mathbf{A}(t'' - t') \rangle$ であることに留意して, 積分を部分的に実行すると次の関係が得られる.

$$\begin{aligned} 3mk_B T &= 3mk_B T e^{-2(\zeta/m)t} \\ &+ \frac{m}{\zeta} e^{-2(\zeta/m)t} \int_0^t [e^{(\zeta/m)(-s+2t)} - e^{(\zeta/m)s}] \langle \mathbf{A}(0) \cdot \mathbf{A}(s) \rangle ds \end{aligned} \quad (6.B.8)$$

$t \rightarrow \infty$ の極限を考え、 \mathbf{P} が平衡値に緩和する時間 $\tau_p = m/\zeta$ の時間スケールで見ると、異なる時刻の \mathbf{A} の間に相関がないことに留意すると、 ζ に対する次の表記が得られる。

$$\zeta = \frac{1}{3k_B T} \int_0^\infty \langle \mathbf{A}(0) \cdot \mathbf{A}(t) \rangle dt \quad (6.B.9)$$

このような、ランダムな力の相関関数を用いた摩擦係数の表記は、第2種揺動散逸定理と呼ばれる。

最後に、純液体の定常剪断粘度 η に対する時間相関関数表示の結果のみを示す。

$$\eta = \frac{1}{V k_B T} \int_0^\infty \langle J^{xy}(0) J^{xy}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (6.B.10)$$

ここで、 V は系の体積であり、 J^{xy} は次のように定義される運動量流束テンソルの xy 成分である。

$$\mathbf{J} = \sum_{j=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_j \mathbf{p}_j}{m} + \mathbf{R}_j \mathbf{f}_j \right). \quad (6.B.11)$$

6.C Fokker–Planck 方程式から拡散方程式の導出

τ_p を単位として時間を、また \mathbf{p} の各成分の根平均値 $\bar{p} = \sqrt{2mk_B T}$ を単位として \mathbf{p} を、さらに τ_p の間に速度 $\sqrt{2mk_B T}/m$ で移動する距離 $\bar{l} = \sqrt{2mk_B T}/\zeta$ を単位として長さを測ることにし、FP 方程式 (6.34) を以下のような還元量を用いて書き直す。

$$t/\tau_p \longrightarrow t$$

$$\mathbf{p}/\bar{p} \longrightarrow \mathbf{p}$$

$$\mathbf{R}/\bar{l} \longrightarrow \mathbf{R}$$

$$\mathbf{K}/(\bar{p}/\tau_p) \longrightarrow \mathbf{K}$$

FP 方程式は次のように書ける。

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{L} \right) P(\mathbf{R}, \mathbf{p}; t) = 0 \quad (6.C.1)$$

微分演算子 \mathcal{L} は次のように与えられる.

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \delta\mathcal{L} \quad (6.C.2)$$

$$\mathcal{L}_0 = \frac{1}{2} \nabla_p^2 + \nabla_p \cdot \mathbf{p} \quad (6.C.3)$$

$$\delta\mathcal{L} = -\mathbf{p} \cdot \nabla_R - \mathbf{K} \cdot \nabla_p \quad (6.C.4)$$

また, 時刻 $t = 0$ において運動量 \mathbf{p}_0 の Brown 粒子が座標原点に在る場合の条件付き分布関数 $G(\mathbf{R}, \mathbf{p}|\mathbf{p}_0; t)$ は次の微分方程式を満たす.

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{L} \right) G(\mathbf{R}, \mathbf{p}|\mathbf{p}_0; t) = \delta(t) \delta(\mathbf{R}) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0) \quad (6.C.5)$$

\mathbf{p} の初期分布が Maxwell 分布 $\psi_{\text{eq}}(\mathbf{p}_0) = \pi^{-3/2} e^{-p_0^2}$ ($p_0 = |\mathbf{p}_0|$) の場合の条件付き分布関数 $G(\mathbf{R}, \mathbf{p}; t)$ は, $G(\mathbf{R}, \mathbf{p}|\mathbf{p}_0; t)$ を用いて, 次のように書ける.

$$G(\mathbf{R}, \mathbf{p}; t) = \int G(\mathbf{R}, \mathbf{p}|\mathbf{p}_0; t) \psi_{\text{eq}}(\mathbf{p}_0) d\mathbf{p}_0 \quad (6.C.6)$$

$G(\mathbf{R}, \mathbf{p}; t)$ は次の微分方程式を満たす.

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{L} \right) G(\mathbf{R}, \mathbf{p}; t) = \pi^{-3/2} \delta(t) \delta(\mathbf{R}) e^{-p^2} \quad (6.C.7)$$

ただし, $p = |\mathbf{p}|$ である.

規格化された Hermite 多項式 $H_n(x)$ は次のように定義される.

$$H_n(x) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi}} e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$$

H_n は次の規格化条件を満たす.

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n(x) H_{n'}(x) dx = \delta_{nn'}$$

$H_n(\mathbf{p})$ を次のように定義する.

$$H_n(\mathbf{p}) = H_{n_x}(p_x) H_{n_y}(p_y) H_{n_z}(p_z) \quad (6.C.8)$$

ここで, $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$, $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ である. 定義より, $H_{\mathbf{n}}(\mathbf{p})$ は規格化条件を満たす.

$$\int e^{-p^2} H_{\mathbf{n}}(\mathbf{p}) H_{\mathbf{n}'}(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \delta_{n_x n'_x} \delta_{n_y n'_y} \delta_{n_z n'_z} \quad (6.C.9)$$

なお, $e^{-p^2} H_{\mathbf{n}}(\mathbf{p})$ は演算子 \mathcal{L}_0 の固有関数になっている.

$$\mathcal{L}_0 e^{-p^2} H_{\mathbf{n}}(\mathbf{p}) = -(n_x + n_y + n_z) e^{-p^2} H_{\mathbf{n}}(\mathbf{p}) \quad (6.C.10)$$

このように導入された $H_{\mathbf{n}}(\mathbf{p})$ を用いて, $G(\mathbf{R}, \mathbf{p}|\mathbf{p}_0; t)$ は次のように展開される.

$$G(\mathbf{R}, \mathbf{p}|\mathbf{p}_0; t) = \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \mathcal{G}_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}(\mathbf{R}; t) e^{-p^2} H_{\mathbf{n}}(\mathbf{p}) H_{\mathbf{n}'}(\mathbf{p}_0) \quad (6.C.11)$$

ここで, 展開係数 $\mathcal{G}_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}(\mathbf{R}; t)$ は次のように与えられる.

$$\mathcal{G}_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}(\mathbf{R}; t) = \int \int G(\mathbf{R}, \mathbf{p}|\mathbf{p}_0; t) H_{\mathbf{n}}(\mathbf{p}) e^{-p_0^2} H_{\mathbf{n}'}(\mathbf{p}_0) d\mathbf{p} d\mathbf{p}_0 \quad (6.C.12)$$

また, 式 (6.C.6) より, $G(\mathbf{R}, \mathbf{p}; t)$ の展開形は次のように書かれる.

$$G(\mathbf{R}, \mathbf{p}; t) = \pi^{-3/4} \sum_{\mathbf{n}} \mathcal{G}_{\mathbf{n}\mathbf{0}}(\mathbf{R}; t) e^{-p^2} H_{\mathbf{n}}(\mathbf{p}) \quad (6.C.13)$$

さらに, 初期条件 $\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)$ は次のように書くことができるので, 3 章で説明した連続鎖の場合と同様に理論を展開することが可能である.

$$\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0) = e^{-p^2} \sum_{\mathbf{n}} H_{\mathbf{n}}(\mathbf{p}) H_{\mathbf{n}}(\mathbf{p}_0) \quad (6.C.14)$$

以下では, 以上説明した FP 方程式の性質に基づいて, 射影演算子法と粗視化について説明する. 射影演算子 \mathcal{P} を次のように定義する.

$$\mathcal{P} = e^{-p^2} H_0(\mathbf{p}) \int d\mathbf{p} H_0(\mathbf{p}) \quad (6.C.15)$$

恒等演算子 1 は次のように書ける.

$$1 = e^{-p^2} \sum_{\mathbf{n}} H_{\mathbf{n}}(\mathbf{p}) \int d\mathbf{p} H_{\mathbf{n}}(\mathbf{p}) \quad (6.C.16)$$

したがって、 \mathcal{P} に補完的な射影演算子 $\mathcal{P}' = 1 - \mathcal{P}$ は次のように定義される.

$$\mathcal{P}' = 1 - \mathcal{P} = e^{-p^2} \sum_{\mathbf{n} (\neq \mathbf{0})} H_{\mathbf{n}}(\mathbf{p}) \int d\mathbf{p} H_{\mathbf{n}}(\mathbf{p}) \quad (6.C.17)$$

定義より、互いに補完的な二つの射影演算子 \mathcal{P} , \mathcal{P}' は次の性質を持つ.

$$\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}, \quad \mathcal{P}'^2 = \mathcal{P}'$$

$$\mathcal{P}\mathcal{P}' = \mathcal{P}'\mathcal{P} = 0$$

$G(\mathbf{R}, \mathbf{p}|\mathbf{p}_0; t)$ あるいは $G(\mathbf{R}, \mathbf{p}; t)$ の FP 方程式に、 \mathcal{P} , \mathcal{P}' を作用させ、 $G = \mathcal{P}G + \mathcal{P}'G$ の関係を用いると、 $\mathcal{P}G$ と $\mathcal{P}'G$ に対する連立微分方程式が得られる. ただし、初期条件を表す項は省略した.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}G &= \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{P}G + \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{P}'G \\ \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}'G &= \mathcal{P}'\mathcal{L}\mathcal{P}G + \mathcal{P}'\mathcal{L}\mathcal{P}'G \end{aligned} \quad (6.C.18)$$

2 番目の式を $\mathcal{P}'G$ について解き、1 番目の式に代入すると、 $\mathcal{P}G$ に対する次の方程式が得られる.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}G(t) &= \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{P}G(t) + \mathcal{P}\mathcal{L}e^{t\mathcal{P}'\mathcal{L}}\mathcal{P}'G(0) \\ &\quad + \mathcal{P}\mathcal{L} \int_0^t e^{(t-s)\mathcal{P}'\mathcal{L}}\mathcal{P}'\mathcal{L}\mathcal{P}G(s) ds \end{aligned} \quad (6.C.19)$$

$G(\mathbf{R}, \mathbf{p}|\mathbf{p}_0; t)$, $G(\mathbf{R}, \mathbf{p}; t)$ に対して \mathcal{P} を作用させると、それぞれ次のようになる.

$$\mathcal{P}G(\mathbf{R}, \mathbf{p}|\mathbf{p}_0; t) = \pi^{-3/4} \sum_{\mathbf{n}} \mathcal{G}_{0\mathbf{n}}(\mathbf{R}; t) e^{-p^2} H_{\mathbf{n}}(\mathbf{p}_0) \quad (6.C.20)$$

$$\mathcal{P}G(\mathbf{R}, \mathbf{p}; t) = \pi^{-3/2} \mathcal{G}_{00}(\mathbf{R}; t) e^{-p^2} \quad (6.C.21)$$

\mathcal{L}_0 の性質 (6.C.10) と \mathcal{P} の定義 (6.C.15) より、 \mathbf{R} と \mathbf{p} の任意の関数 $f(\mathbf{R}, \mathbf{p})$ に対して次の関係が成り立つ.

$$\mathcal{L}_0 \mathcal{P}f = \mathcal{P} \mathcal{L}_0 f = 0 \quad (6.C.22)$$

また, $\delta\mathcal{L}$ の定義 (6.C.4) より, いずれの G に対しても, 次の関係が成り立つ.

$$\mathcal{P}\delta\mathcal{L}\mathcal{P}G = 0 \quad (6.C.23)$$

式 (6.C.22), (6.C.23) と $\mathcal{P}' = 1 - \mathcal{P}$ の関係に留意すれば, $\mathcal{P}G$ に対する方程式は次のように書ける.

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}G(t) = \mathcal{P}\delta\mathcal{L} \int_0^t e^{(t-s)\mathcal{P}'\mathcal{L}}\delta\mathcal{L}\mathcal{P}G(s) ds + \mathcal{P}\delta\mathcal{L}e^{t\mathcal{P}'\mathcal{L}}\mathcal{P}'G(0) \quad (6.C.24)$$

考えている長さのスケール, すなわち, Brown 粒子の運動量 \mathbf{p} が平衡値に緩和する時間 τ_p に粒子が移動する距離 \bar{l} 程度では, 粒子の空間分布ならびに $V(\mathbf{R})$ がほとんど変化しないと仮定すると, 次の関係が成り立つ.

$$|\mathcal{L}_0 G| \gg |\delta\mathcal{L}G| \quad (6.C.25)$$

そのような仮定の下で, 関係式 (3.B.9) を用い, $\delta\mathcal{L}$ の高次の項を無視すると, 式 (6.C.24) は次のようになる.

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}G(t) = \mathcal{P}\delta\mathcal{L} \int_0^t e^{(t-s)\mathcal{L}_0}\delta\mathcal{L}\mathcal{P}G(s) ds + \mathcal{P}\delta\mathcal{L}e^{t\mathcal{L}_0}\mathcal{P}'G(0) \quad (6.C.26)$$

ただし, $\mathcal{P}'\mathcal{L}_0 f = (1 - \mathcal{P})\mathcal{L}_0 f = \mathcal{L}_0 f$ であることを用いた. $\delta\mathcal{L}$ の高次項を無視したことは, \bar{l} に比べて非常に長いスケールでの $\mathcal{P}G$ の分布のみを問題とし, 空間スケールに対する粗視化を行ったことになっている.

$G(\mathbf{R}, \mathbf{p}|\mathbf{p}_0; t)$, $G(\mathbf{R}, \mathbf{p}; t)$ を \mathbf{p} について積分して得られる \mathbf{R} のみの分布関数をそれぞれ $\bar{G}(\mathbf{R}|\mathbf{p}_0; t)$, $\bar{G}(\mathbf{R}; t)$ と書く. \bar{G} と $\mathcal{P}G$ の間にはそれぞれ次の関係が成り立つ.

$$\begin{aligned} \bar{G}(\mathbf{R}|\mathbf{p}_0; t) &= \pi^{3/4} \sum_{\mathbf{n}} \mathcal{G}_{0\mathbf{n}}(\mathbf{R}; t) H_{\mathbf{n}}(\mathbf{p}_0) \\ &= \pi^{3/2} e^{p^2} \mathcal{P}G(\mathbf{R}, \mathbf{p}|\mathbf{p}_0; t) \end{aligned} \quad (6.C.27)$$

$$\bar{G}(\mathbf{R}; t) = \mathcal{G}_{00}(\mathbf{R}; t) = \pi^{3/2} e^{p^2} \mathcal{P}G(\mathbf{R}, \mathbf{p}; t) \quad (6.C.28)$$

いずれの場合も, $\mathcal{P}G = \pi^{-3/2} e^{-p^2} \bar{G}$ と書け, \bar{G} は \mathbf{p} に依存しないので, 式 (6.C.26) 右辺第 1 項の \mathbf{p} に対する演算は e^{-p^2} を対象とする. e^{-p^2} に

対する演算を実行すると、次のようになる[‡].

$$\mathcal{P}\delta\mathcal{L}e^{t\mathcal{L}_0}\delta\mathcal{L}e^{-p^2} = \frac{1}{2}e^{-p^2}\nabla_R \cdot e^{-t}(\nabla_R - 2\mathbf{K}) \quad (6.C.29)$$

式 (6.C.26) 右辺第 2 項は、運動量 \mathbf{p} の初期分布の影響を表しており、 $G(0)$ が平衡 (Maxwell) 分布 ψ_{eq} の場合、 \mathcal{P}' の定義 (6.C.17) より $\mathcal{P}'G(0) = 0$ であるから、0 となる。さらに、 $G(0)$ が式 (6.C.15) のように与えられる場合、 $\mathcal{P}\delta\mathcal{L}e^{t\mathcal{L}_0}\mathcal{P}'G(0)$ は e^{-t} に比例する。したがって、式 (6.C.26) は次のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial t}\bar{G}(t) = \frac{1}{2}\nabla_R \cdot \int_0^t e^{-(t-s)}(\nabla_R - 2\mathbf{K})\bar{G}(s)ds + Ce^{-t} \quad (6.C.30)$$

ただし、 $G(0) = \psi_{\text{eq}}$ のときの係数 C は 0 である。

式 (6.C.30) を導くのに、長さの単位としている \bar{l} 程度の \mathbf{R} の変化では \bar{G} も V もほとんど変化しないことを仮定したが、この仮定は、時間の単位としている τ_p 程度の t の変化では \bar{G} がほとんど変化しないことを意味する。したがって、式 (6.C.30) 右辺第 1 項に含まれる因子 $e^{-(t-s)}\bar{G}(s)$ は実質的には $e^{-(t-s)}\bar{G}(t)$ と置き換えることができる。さらに、同じ理由から、右辺第 2 項 Ce^{-t} を 0 と置いてよい。 $\bar{G}(t)$ の時間変化を問題とするときの時間スケール τ_r が τ_p に比べて非常に大きいため、そのような時間スケールで Brown 粒子の運動をみたとき、 \mathbf{p} は瞬時に平衡分布になる。したがって、2 種類の \bar{G} の区別はなくなり、ともに \mathbf{R} の分布関数 $P(\mathbf{R}, t)$ となる。このような時間スケールに対する粗視化を行うと、式 (6.C.30) から $P(\mathbf{R}, t)$ の時間発展を記述する拡散方程式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{2}\nabla_R \cdot (\nabla_R - 2\mathbf{K})P(\mathbf{R}, t) \quad (6.C.31)$$

実際の単位系で拡散方程式を書くと、式 (6.37) のようになる。

[‡] e^{-p^2} に微分演算子 $\delta\mathcal{L}e^{t\mathcal{L}_0}\delta\mathcal{L}$ を作用させると次のようになる。

$$\delta\mathcal{L}e^{t\mathcal{L}_0}\delta\mathcal{L}e^{-p^2} = e^{-p^2}\left[\nabla_R \cdot \mathbf{p}\mathbf{p} + \mathbf{K} \cdot (\mathbf{I} - 2\mathbf{p}\mathbf{p})\right] \cdot e^{-t}(\nabla_R - 2\mathbf{K})$$

さらに、射影演算子 \mathcal{P} を作用させ、 $\langle \mathbf{p}\mathbf{p} \rangle = \pi^{-3/2} \int e^{-p^2} \mathbf{p}\mathbf{p} d\mathbf{p} = \frac{1}{2}\mathbf{I}$ であることを用いれば、式 (6.C.29) の結果を得る。

参考文献

1. J. Perrin, “Les Atomes,” Librairie Félix Alcan, Paris, 1913; Gallimard, Paris, 1970. (玉蟲文一訳, 「原子」, 岩波書店, 1978)
2. S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.*, **15**, 1 (1943).
3. 「統計物理学」(岩波講座 現代物理学の基礎 第2版 第5巻), 岩波書店, 1978, 第5, 6章.
4. 同上, 第8章.
5. P. E. Rouse, Jr., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953).
6. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **24**, 269 (1956).
7. J. G. Kirkwood, *Rec. Trav. Chim.*, **68**, 649 (1949); *J. Polym. Sci.*, **12**, 1 (1954).
8. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2547 (1962).
9. T. Yoshizaki and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **10**, 359 (1977).